

Imię i nazwisko autora rozprawy: Kamila Aleksandra Gosz
Dyscyplina naukowa: Nauki chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Materiały poliuretanowe o zmniejszonej palności otrzymane z udziałem biomasy ligninocelulozowej

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Flame retardant polyurethane materials obtained with lignocellulosic biomass

Promotor <i>podpis</i>	Drugi promotor <i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż., Józef Tadeusz Haponiuk	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>
Promotor pomocniczy <i>podpis</i>	Kopromotor <i>podpis</i>
dr hab. inż. Łukasz Piszczyk	<Tytuł, stopień, imię i nazwisko>

Gdańsk, 2022

OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Kamila Aleksandra Gosz

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy

z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej: Materiały poliuretanowe o zmniejszonej palności otrzymane z udziałem biomasy ligninocelulozowej

do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.¹

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem prof. dr hab. inż., Józef Tadeusz Haponiuk, promotorem pomocniczym dr hab. inż. Łukasz Piszczyk

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia
.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam ~~zgode~~~~nie wyrażam zgody~~* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia
.....
podpis doktoranta

¹ Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotnić w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.

2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.



OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Kamila Aleksandra Gosz

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Materiały poliuretanowe o zmniejszonej palności otrzymane z udziałem biomasy ligninocelulozowej

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Flame retardant polyurethane materials obtained with lignocellulosic biomass

Język rozprawy doktorskiej: Polski

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. inż. Józef Tadeusz Haponiuk

Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Łukasz Piszczyk

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: materiały poliuretanowe, żywice poliuretanowe, biomasa ligninocelulozowa, proces upłynniania, materiały o zmniejszonej palności

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: polyurethane materials, polyurethane resins, lignocellulosic biomass, liquefaction process, flame retardant materials

Streszczenie rozprawy w języku polskim: Poliuretany są uniwersalnymi materiałami inżynierskimi o szerokim zakresie zastosowań, ponieważ ich właściwości można łatwo regulować stosując różne kombinacje składników. W ostatnich latach dużą uwagę zwraca się na efektywne wykorzystanie surowców ze źródeł odnawialnych jako substytutów dla zasobów kopalnych. Wynika to nie tylko z obaw o przyszłe braki w dostawach ropy naftowej, ale również z powodu większego zapotrzebowania na produkty bardziej przyjazne środowisku. Upłynniona biomasa ligninocelulozowa jest bogata w grupy hydroksylowe i uważa się, że może stanowić potencjalny surowiec do przygotowania żywic poliuretanowych. Z drugiej strony poliuretany są materiałem łatwopalnym. Opracowanie żywicy poliuretanowej z wykorzystaniem biomasy ligninocelulozowej o zmniejszonej palności stanowi bardzo ważny aspekt społeczny. W przedstawionej rozprawie doktorskiej jako środki zmniejszające palność wykorzystano włókno bazaltowe w postaci maty i uniepalniacz z wysoką zawartością fosforu co pozwoliło uzyskać uniepalnione materiały poliuretanowe o zadawalających właściwościach mechanicznych.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: Polyurethanes are universal engineering materials with a wide range of applications, as their properties can be easily adapted using different combinations of components. In recent years, much attention has been paid to the efficient use of renewable resources to find substitutes for fossil resources. This situation is not only due to concerns about future oil supply shortages but also because of the increased demand for more environmentally friendly products. Liquefied lignocellulosic biomass is rich in hydroxyl groups and is considered a potential raw material for preparing polyurethane resins. On the other hand,



polyurethanes are a flammable material. Developing a polyurethane resin using lignocellulosic biomass with reduced flammability is a vital societal aspect. One of the methods is the incorporation of flame retardants. In the presented dissertation, basalt fibre in the form of a mat and a flame retardant with a high phosphorus content were used to obtain low flammable polyurethane materials with satisfying mechanical properties.

*Pragnę podziękować wszystkim,
bez których niniejsza praca nie mogłaby powstać.*

Serdecznie dziękuję:

prof. dr hab. inż. Józefowi Haponiukowi

*za merytoryczne ukierunkowanie niniejszej rozprawy doktorskiej,
wszechstronną pomoc, poświęcony czas i wiarę we mnie.*

dr hab. inż. Łukaszowi Piszczyk

*za cenne wskazówki, motywację
oraz wspólne szukanie rozwiązań na trudne pytania*

dr inż. Paulinie Kosmeli

*za niepowtarzalną atmosferę w laboratorium,
zawsze ekspresową pomoc, motywację i współpracę*

*Bardzo dziękuję również **Rodzinie, Mężowi**
za nieocenione wsparcie, ogromną wyrozumiałość, cierpliwość
i pomoc w wielu życiowych sytuacjach.*

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	9
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	11
1. CHARAKTERYSTYKA SUROWCA.....	12
1.1. <i>Celuloza</i>	13
1.2. <i>Hemiceluloza</i>	14
1.3. <i>Lignina</i>	15
2. WYKORZYSTANIE BIOMASY LIGNINOCELULOZOWEJ	19
2.1. <i>Uplynnianie</i>	20
2.2. <i>Wykorzystanie procesu uplynniania do otrzymania biopolioli</i>	24
3. ZAGADNIENIA MATERIAŁOWE.....	28
3.1. <i>Materiały poliuretanowe</i>	28
3.1.1. <i>Żywice poliuretanowe</i>	33
3.2. <i>Materiały kompozytowe</i>	36
3.3. <i>Włókno bazaltowe</i>	42
4. PALNOŚĆ MATERIAŁÓW KOMOPOZYTOWYCH.....	47
4.1. <i>Charakterystyka rozkładu termicznego materiałów kompozytowych</i>	47
4.2. <i>Poprawa ognioodporności- modyfikacje materiałów kompozytowych</i>	50
PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ	55
CEL I ZAKRES PRACY	57
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	58
A. <i>Otrzymanie biopolioli w procesie uplynniania biomasy ligninocelulozowej oraz ich charakterystyka</i>	58
5. SUROWCE ORAZ METODYKA BADAWCZA.....	58
5.1. <i>Surowce wykorzystane do syntezy biopoliolu</i>	58
5.2. <i>Synteza biopoliolu</i>	58
5.3 <i>Metodyka badawcza biopolioli</i>	61
6. WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA.....	64



6.1. Liczba hydroksylowa i konwersja biomasy.....	64
6.1.1. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy	64
6.1.2. Wpływ temperatury reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy.....	68
6.2. Zawartość wody oraz pH.....	71
6.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	72
6.4. Analiza spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).....	76
6.5. Właściwości reologiczne	77
B. Otrzymywanie żywic poliuretanowych z wykorzystaniem biopolioli przygotowanych z biomasy ligninocelulozowej oraz zbadanie ich wpływu na strukturę i właściwości termiczne.....	83
7. SUROWCE ORAZ METODYKA BADAWCZA.....	83
7.1. Surowce użyte do syntezy żywic poliuretanowych	83
7.2. Synteza żywic poliuretanowych	83
7.3. Metodyka badawcza żywic poliuretanowych i biokompozytów	84
8. WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA.....	86
8.1. Właściwości mechaniczne żywic poliuretanowych	86
8.2. Analiza widm FTIR.....	87
8.3. Analiza termograwimetryczna	90
8.4. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych	92
C. Otrzymywanie biokompozytów poliuretanowych z wykorzystaniem biopolioli przygotowanych z biomasy ligninocelulozowej i maty bazaltowej oraz zbadanie ich wpływu na właściwości mechaniczne, strukturę i palność.....	95
9. SUROWCE DO SYNTEZY BIOKOMPOZYTÓW	95
9.1. Surowce użyte do syntezy biokompozytów poliuretanowych	95
9.2. Synteza biokompozytów poliuretanowych	96
10. WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA.....	96
10.1. Właściwości mechaniczne biokompozytów.....	96
10.2. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych.....	99
10.3. Palność biokompozytów poliuretanowych.....	101



10.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa	104
PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	107
BIBLIOGRAFIA	109
WYKAZ RYSUNKÓW	125
WYKAZ TABEL	126
Dorobek naukowy	128

WPROWADZENIE

Obecnie komercyjne poliole i poliuretany produkowane są głównie z pochodnych petrochemicznych. Niemniej jednak perspektywa wyczerpania zasobów ropy naftowej, wzrost jej ceny, a także aspekty ekologiczne, skłaniają do poszukiwania nowych, odnawialnych źródeł surowców. Unia Europejska kładzie szczególny nacisk na stymulowanie rozwoju produkcji paliw alternatywnych wprowadzając dyrektywy regulujące kwestie użycia biopaliw [1]. Terminem biopaliwa określa się stałe, ciekłe lub gazowe paliwa uzyskane z przetwórstwa biomasy. Biomasa ligninocelulozowa jest obecnie jednym z najbardziej obiecujących odnawialnych źródeł surowców i energii. Szacuje się, że zasoby takiego źródła są ogromne i charakteryzują się niskim kosztem pozyskania; zalicza się tu w dużej mierze odpady drzewne.

Zasoby drzewne to szybko odnawialne bio-zasoby. Przemysł rolny i leśny regularnie generuje odpady takie jak drewno, słoma zbożowa, otręby kukurydziane i łodygi kukurydzy, które są uznawane za najobficiej występującą na świecie biomasę odnawialną. Głównymi jednostkami strukturalnymi biomasy ligninocelulozowej są celuloza (30-35%), hemiceluloza (15-35%) i lignina (20-35%), z których wszystkie są wysoce sfunkcjonalizowanymi materiałami bogatymi w grupy hydroksylowe, co czyni je surowcami do produkcji biopolimerów, w tym polioli do wytwarzania poliuretanów. Jednakże, materiały z biomasy ligninocelulozowej są w postaci stałej i wymagają przekształcenia w ciekłe półprodukty przed wykorzystaniem ich do produkcji polioli. Obecnie istnieją dwie główne technologie tej konwersji: oksypropylacja i upłynnianie. Oksypropylacja polega na reakcji z tlenkiem prolylenu związków zawierających grupy hydroksylowe i jest często stosowana do przetwarzania na poliole gliceryny lub wielocukrów. Upłynnianie drewna jest procesem chemicznym, w którym makrocząsteczkowe składniki drewna są depolimeryzowane i przekształcane w ciecz. Otrzymane upłynnione drewno zawiera reaktywne aromatyczne i alifatyczne grupy hydroksylowe, które mogą być wykorzystane w syntezie substytutów polioli produkowanych z ropy naftowej, stosowanych obecnie do wytwarzania materiałów poliuretanowych. Dodatkowy aspekt środowiskowy upłynniania drewna związany jest z możliwością wykorzystania w tym procesie odpadowej gliceryny z produkcji



biodiesla. Produkcja polioli opartych na przetwórstwie biomasy pozwala ograniczać stosowanie składników pochodzenia petrochemicznego przy jednoczesnym osiągnięciu zbliżonych bądź identycznych właściwości użytkowych.

W pracy przeprowadzono proces upłynniania trocin z drewna miękkiego i twardego w celu uzyskania nowych biopolioli, które zastosowano w syntezie materiałów poliuretanowych. Dostępna literatura naukowa przedstawia możliwości syntezy z biopolioli głównie pianek poliuretanowych, a w dużo mniejszym stopniu żywic poliuretanowych, na których skupiono się w tej dysertacji. Zastosowanie maty bazaltowej jako wzmocnienia w termoutwardzalnych biokompozytach poliuretanowych stanowi dodatkowy aspekt ekologiczny i innowacyjny. W związku z możliwościami zastosowania otrzymanych żywic i kompozytów jako materiałów konstrukcyjnych podjęto się także zbadania ich właściwości mechanicznych po procesie starzenia termicznego i UV, właściwości termicznych oraz palności.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

BDO	-	1,4-butanodiol
BF	-	włókno bazaltowe
bio-TPU	-	biologiczne termoplastyczne poli(eterouretany)
CF	-	włókno węglowe
DBDL	-	dilaurynian dibutylocyny
DEG	-	glikol dietylenowy
DMA	-	analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych
DOPO	-	10-tlenku-9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu
EG	-	glikol etylenowy
EGDM	-	dimetakrylan glikolu etylenowego
FTIR	-	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
G	-	guaiacyl
GF	-	włókno szklane
H	-	hydroksyfenyl
HDI	-	1,6-heksametylenodiizocyjanian
HEMA	-	hydrofilowy metakrylan 2-hydroksylu
HRR	-	szybkość wydzielenia ciepła
IPN	-	przenikające się sieci polimerowe
L_{OH}	-	liczba hydroksylowa
LW	-	upłynnione drewno
MDI	-	diizocyjanian 4,4'-difenylometanu
PDO	-	1,3-propanodiol
PEG	-	glikol polietylenowy
PG	-	glikol propylenowy
pMDI	-	polimeryczny diizocyjanian difenylometanu
PPO	-	tlenku polipropylenu
PTMG	-	poli(glikol tetrametylenowy)
PU	-	żywica poliuretanowa
S	-	syringyl
SEM	-	skaningowa mikroskopia elektronowa
TDI	-	toluenodiizocyjanian
T_g	-	Temperatura zeszklenia
TGA	-	analiza termograwimetryczna
T_{ga}	-	temperatura zeszklenia dla przemiany głównej
T_{gβ}	-	temperatura zeszklenia dla przemiany pobocznej
THR	-	Całkowita ilość wydzielonego ciepła
TPU	-	termoplastyczne elastomery poliuretanowe
TSR	-	Całkowita ilość wydzielonego dymu

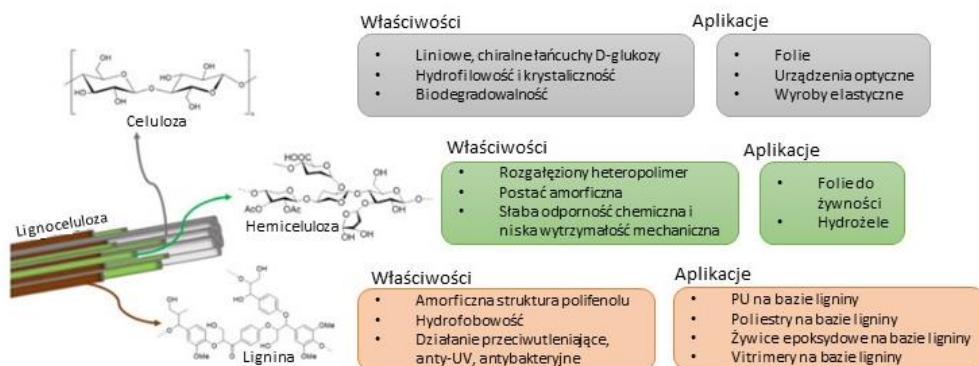


1. CHARAKTERYSTYKA SUROWCA

Biomasa ligninocelulozowa jest odnawialnym, ekonomicznym i neutralnym pod względem emisji dwutlenku węgla zasobem naturalnym, zawierającym połączone grupy związków celulozy, hemicelulozy i ligniny. Biomasa ligninocelulozowa jest najobficiej występującym surowcem na Ziemi, szacowanym na 181,5 miliarda ton rocznie. Z 8,2 miliarda ton, które są obecnie wykorzystywane, około 7 miliardów ton jest produkowane na gruntach rolnych, trawiastych i leśnych, a kolejne 1,2 miliarda ton pochodzi z pozostałości rolniczych. Dwa główne źródła biomasy to specjalnie uprawiane rośliny energetyczne i odpadowe pozostałości rolnicze. Uprawy energetyczne obejmują uprawy drzewiaste i uprawy rolne. Do odpadów ligninocelulozowych zaliczane są pozostałości drewna, pozostałości leśne, odpady z upraw rolniczych, ścieki, komunalne odpady stałe i odpady zwierzęce.

Od ostatniej dekady prowadzone są szeroko zakrojone badania nad metodami obróbki wstępnej biomasy ligninocelulozowej i nad technologiami biorafineryjnymi. Otrzymywane z biomasy surowce (celuloza, hemiceluloza i lignina), które zostały przedstawione na **rys. 1** były również badane jako dodatki do produkcji materiałów funkcjonalnych [2,3]. W ciągu ostatnich kilku lat biomasa ligninocelulozowa zyskała znaczną uwagę w badaniach nad pozyskiwaniem zrównoważonej i naturalnej alternatywy dla paliw kopalnych, jednak nadal wyzwaniem jest jej szersze wykorzystanie w materiałach polimerowych i biokompozytach przyjaznych dla środowiska naturalnego.





Rysunek 1. Graficzna ilustracja struktury celulozy, hemicelulozy i ligniny typowej biomasy lignocelulozowej oraz krótkie podsumowanie jej zastosowania[4].

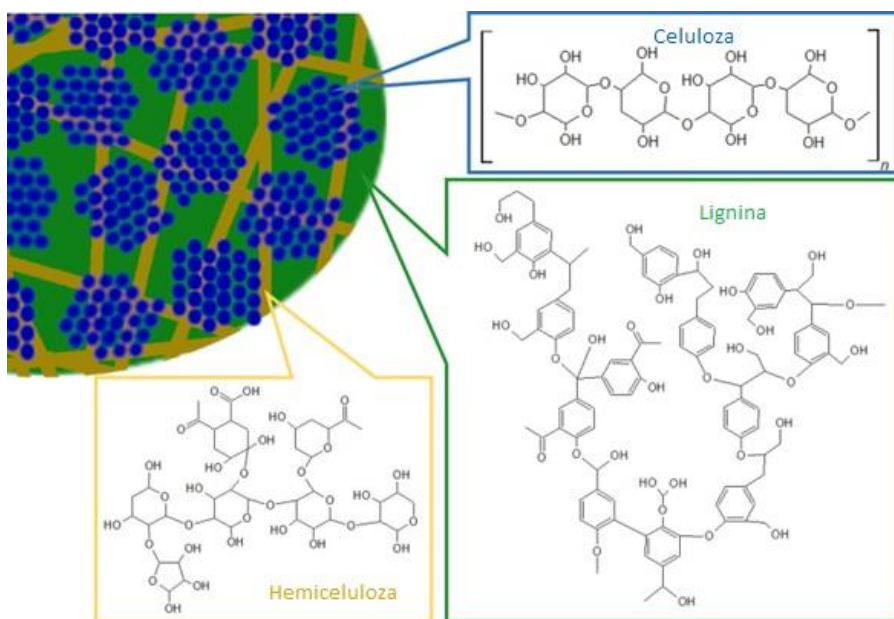
Niektóre z zalet materiałów na bazie biomasy lignocelulozowej obejmują właściwości wartości dodanej, takie jak biodegradowalność i biokompatybilność. Na przykład celuloza zapewnia zwiększoną wytrzymałość termiczną i mechaniczną, gdy jest stosowana jako wzmocnienie w materiałach kompozytowych, podczas gdy lignina zapewnia właściwości antyoksydacyjne i ochronę przed promieniowaniem UV w zastosowaniach kosmetycznych, co zostało dokładniej opisane w poniższych podrozdziałach.

1.1. Celuloza

Celuloza jest głównym integralnym i strukturalnym homopolimerem biomasy lignocelulozowej, posiadającym liniowy łańcuch powtarzających się jednostek β -D-glukopiranozowych połączonych kowalencyjnie wiązaniami β -(1,4) glikozydowymi, który nadaje sztywność i stabilność ścianie komórkowej [5]. Wiązania wodorowe i siły van der Waalsa łączą sąsiadujące łańcuchy celulozy, wzmacniając ich równoległe ułożenie i tworząc strukturę krystaliczną o wydłużonej, płaskiej konformacji dwukrotnej helisy, ograniczającej dostępność enzymów [6]. Struktury amorficzne posiadają luźno zorganizowane sieci wiązań wodorowych, dzięki czemu są od 3 do 30 razy łatwiejsze do hydrolizy niż forma krystaliczna [7]. Celuloza pochodząca z bawełny ma około



15 000 jednostek glukopiranozy, a stopień polimeryzacji jest wyższy niż celulozy pochodzenia drzewnego mającej około 10 000 takich jednostek [8]. Jej zawartość w drewnie, przedstawionym schematycznie na **rys. 2.** wynosi od 40 do 55%. Kontrolowane ciśnienie 25 MPa i wysoka temperatura wody w bioreaktorze (320°C) mogą przekształcić celulozę w amorficzne ciało stałe [9]. Ze względu na korzystne właściwości, takie jak biokompatybilność, stereoregularność, hydrofilowość i reaktywne grupy hydroksylowe, celuloza jest wielostronnym surowcem dla materiałów pochodnych, takich jak folie, kompozyty, włókna, paliwa i chemikalia.



Rysunek 2. Przekrój poprzeczny makrofibrili drewna z trzema głównymi składnikami ścian komórkowych [10].

1.2. Hemiceluloza

Hemiceluloza jest drugim co do ilości występowania heterogenicznym polimerem, który składa się głównie z glukuronoksylanu, glukomannanu i śladowych ilości innych polisacharydów. Trawy i słomy zawierają arabinan, galaktan i ksylan, podczas gdy mannan jest składnikiem hemicelulozy drewna twardego i miękkiego. W drewnie twardym dominującym składnikiem jest glukuronoksylan, gdzie ogólna jego zawartość wynosi 15-35%. Hemiceluloza znajduje się w drewnie pod włóknami



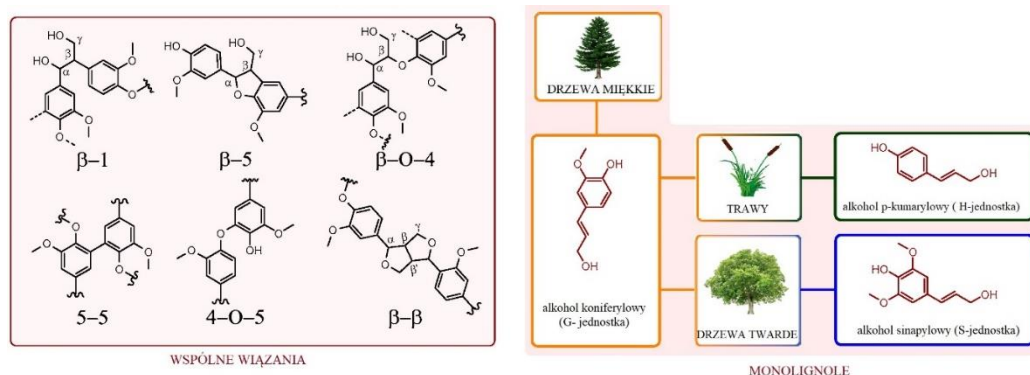
celulozowymi, tworząc sieć wiązań z ligniną. Pomędzy hemicelulozą i ligniną rozpoznano dwa rodzaje wiązań kowalencyjnych, a mianowicie mostki kwasu diferulowego i wiązania estrowe lignina-kwas glukuronowy. Interakcja tych wiązań wpływa na sztywność i elastyczność, oraz hamuje działanie enzymów [11]. Hemiceluloza nie posiada struktury krystalicznej, co sprzyja jej hydrolizie. Amorficzny charakter, niski stopień polimeryzacji i procesy obróbki wstępnej sprzyjają wykorzystaniu hemicelulozy w różnych zastosowaniach przemysłowych, w tym w hydrożelach, nośnikach leków i kosmetykach.

1.3. Lignina

Lignina jest najbardziej złożoną i najmniejszą frakcją biomasy lignocelulozowej, stanowiącą około 10-25% wagowych biomasy. Ma ona postać długołańcuchowych, heterogenicznych polimerów składających się głównie z jednostek fenylopropanowych połączonych najczęściej wiązaniami eterowymi. Lignina działa jako spoiwo, wypełniając szczelinę pomiędzy i wokół kompleksu celulozy i hemicelulozy, co przedstawiono na **rys. 2**. Występuje we wszystkich biomasach roślinnych, dlatego też jest produktem ubocznym w procesie produkcji bioetanolu. Zawartość ligniny w biomacie pochodzenia drzewnego wynosi od 20-40 % gdzie tworzy trójwymiarową sieć zbudowaną z trzech monolignoli: alkoholu p-kumarylowego, alkoholu koniferylowego, alkoholu sinapylowego (**rys. 3**). Te monolignole różnią się liczbą grup metoksy (brak, jedna i dwie) przyłączonych do pierścienia aromatycznego i tworzą trzy kluczowe jednostki ligniny (odpowiednio H (hydroksyfenyl), G (guaiacyl) i S (syringyl). Jednostki G stanowią około 90-95% ligniny z drewna miękkiego, podczas gdy 25-50% jednostek G i 50-75% jednostek S zwykle znajduje się w ligninie z drewna twardego. Ponieważ sprzężanie monolignoli jest procesem obejmującym reakcje rodników, istnieje wiele możliwych wiązań między podjednostkami, obejmujących różne wiązania typu węgiel-węgiel i węgiel-tlen, przy czym niektóre wiązania są bardziej rozpowszechnione niż inne. Typowym wiązaniem zarówno w ligninach z drewna miękkiego, jak i twardego jest wiązanie eterowe β -O-4 (**rys. 3**), występujące w przybliżeniu w połowie ligniny w drewnie miękkim i w ponad 60% w drewnie



twardym. Lignina z drewna twardego zawiera mniej wiązań typu węgiel-węgiel niż lignina z drewna miękkiego, ponieważ dodatkowe grupy metoksy w pierścieniach aromatycznych, głównie w jednostkach S, zapobiegają ich powstawaniu. Lignina oferuje dobre właściwości mechaniczne, służąc jako hydrofobowy środek wzmacniający, tym samym utrudniając hydrolizę i zwiększając odporność ligninocelulozy [12]. Obfitość jednostek aromatycznych daje ligninie efekt wzmacniający i pozwala na nadanie jej wytrzymałości i sztywności oraz odporności na działanie czynników chemicznych, fizycznych i biologicznych [13]. Konwencjonalnie lignina jest szeroko stosowana jako dodatek/wypełniacz w kompozytach z tworzyw sztucznych.

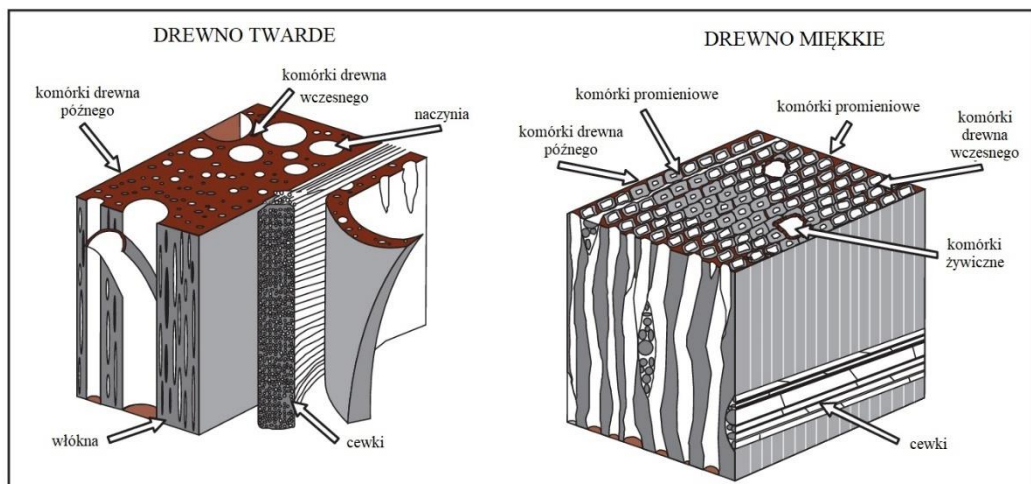


Rysunek 3. Struktura ligniny pokazującą typowe podjednostki [12].

Znając budowę wewnętrzną drewna możemy klasyfikować je jako drewno twarde lub miękkie z podstawowymi różnicami w ich cechach anatomicznych. Drewno twarde jest na ogół bardziej złożone i niejednorodne w swojej strukturze niż drewno miękkie. Posiada wyspecjalizowane elementy naczyń pełniących funkcję transportową i krótsze komórki włókien w porównaniu do drewna miękkiego. Włókna drewna twardego są znane z tego, że mają bardziej sztywną strukturę niż te z drewna miękkiego ze względu na ich wyższe wartości współczynnika Runkela [14], który określa stosunek grubości ścianki komórki włókna do jego światła. Według Stelte i in. [15] spiralnie uwarstwiona zewnętrzna ściana wtórna ogranicza elastyczność mechanicznych włókien



celulozowych z drewna twardego i w ten sposób uniemożliwia dostęp do wewnętrznej ściany wtórnej.



Rysunek 4. Obraz struktury komórkowej drewna twardego i miękkiego [16].

Budowa wewnętrzna drewna została przedstawiona na **rys. 4**. Duże grupy komórek zwane przyrostami lub pierścieniami wzrostu są wytwarzane w różnym przedziale czasowym. Komórki pierwotne przedstawione na **rys. 4** to komórki powstałe w początkowej fazie wzrostu. Komórki powstające w późniejszym etapie wzrostu drzewa nazywane są komórkami drewna późnego. Słoje wzrostu drewna późnego są gęstsze w stosunku do słoje drewna wczesnego. Struktura komórkowa drewna miękkiego składa się głównie z cewek osiowych i komórek promieniowych. W przekroju poprzecznym cewki występują jako prostokątne komórki o ścianach grubości 3-10 μ m, które są grubsze lub cieńsze, odpowiednio w drewnie późnym i wczesnym. Komórki promieniowe występują jako prostokątne pryzmaty, zwykle o wysokości 15 μ m, szerokości 10 μ m i długości 120-250 μ m w kierunku promieniowym od pnia do kory [17]. Cewki są wydłużonymi, rurkowatymi komórkami (średnio od 1 mm do 10 mm długości w zależności od gatunku drewna) ułożonymi wzdłuż kierunku podłużnego pnia drzewa [18]. Cewki, które stanowią do 90% objętości drewna, są najważniejszymi komórkami pod względem mechanicznego wsparcia i transportu wody w drewnie



miękkim [19]. Końce cewek zachodzą na siebie i są połączone parami dołków, które umożliwiają przepływ wody z komórki do komórki. Komórki promieniste są ułożone wzdłuż kierunku radialnego, a ich podstawową funkcją jest synteza, magazynowanie i odprowadzanie produktów biochemicznych [18,19].

W drewnie twardym występują trzy ważne rodzaje komórek: naczynia, włókna i komórki promieniowe. Naczynia są długimi pustymi rurami złożonymi ze stosów wyspecjalizowanych komórek zwanych elementami naczyń. Podstawową funkcją naczyń jest przewodzenie wody, która przepływa przez połączenia między końcami naczyń, zwane perforacjami. Naczynia mają długość 100-1200 μm i występują jako duże otwory w płaszczyźnie poprzecznej drewna o średnicy od 50-200 μm [18,20]. Włókna są 2-10 razy dłuższe od elementów naczyń. Włókna drewna twardego (stanowiące około 24% objętości drewna) są podobne do cewek drewna miękkiego [19]. Komórki promieniowe w drewnie twardym są znacznie bardziej zróżnicowane pod względem budowy niż w drewnie miękkim, ale funkcjonują w podobny sposób.

W **tabeli 1** przedstawiono różne gatunki drewna, które jako biomasa ligninocelulozowa zostały wykorzystane w tej pracy. Wykazano przy tym różnice w strukturze chemicznej i budowie wewnętrznej drewna.

Tabela 1. Przykładowe gatunki drewna z podziałem na strukturę chemiczną i budowę wewnętrzną.

Parametry	Drewno twarde	Drewno miękkie
gatunki drewna	buk, dąb , klon, orzech, eukaliptus, wiąz, jesion, akacja, heban	świerk, sosna, modrzew, topola, olcha , wierzba, jodła, limba
zawartość celulozy	wysoka	niska
zawartość ligniny	niska	wysoka
zawartość ekstraktów	wysoka	niska
długość włókien/cewek	krótkie	długie



2. WYKORZYSTANIE BIOMASY LIGNINOCELULOZOWEJ

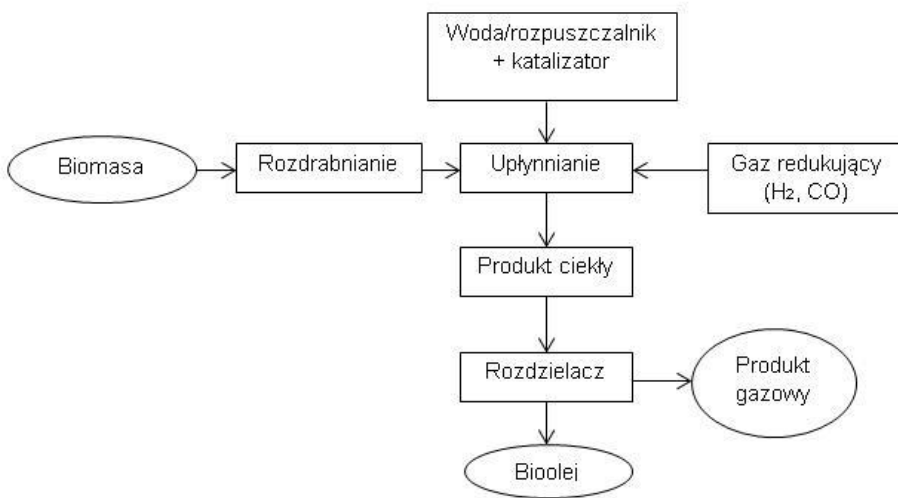
W zastosowaniach energetycznych biomasa ligninocelulozowa jest obecnie wykorzystywana do produkcji ciepła i energii elektrycznej poprzez spalanie oraz w mniejszym stopniu do produkcji biopaliw. Rentowność tego sektora w dużej mierze zależy od zmieniających się cen ropy naftowej. W dłuższej perspektywie możliwości wytwarzania ciepła i energii elektrycznej z innych źródeł odnawialnych, takich jak energia słoneczna, wiatrowa i wodna, mogą zostać zwiększone poprzez wdrażanie postępu technologicznego. Oczekuje się, że wykorzystanie biomasy ligninocelulozowej do produkcji chemikaliów i materiałów pochodzenia biologicznego wzrośnie, ponieważ biomasa jest najliczniej występującym surowcem odnawialnym. Liu i in. [21] skupili się na wykorzystaniu biomasy ligninocelulozowej do produktów o wysokiej wartości dodanej, podczas gdy Zhang i in. [22] przedstawili przegląd materiałów funkcjonalnych pochodzących z biomasy lignocelulozowej dla zastosowań w inżynierii biomedycznej, w tym do dostarczania leków, do konstrukcji biocujników i w inżynierii tkankowej. Yan i in. [23] opublikowali przegląd poświęcony charakteryzowaniu zmienności biomasy lignocelulozowej. Wu i in. [24] opisali postępy fotokatalitycznej transformacji biomasy lignocelulozowej. Ashokkumar i in. [25] skupili się na wykorzystaniu biomasy lignocelulozowej na potrzeby biopaliw i bioproduktów o wartości dodanej.

Zastąpienie paliw kopalnych energią odnawialną nabiera coraz większego znaczenia ze względu na kilka kwestii energetycznych i środowiskowych, takich jak zwiększone zapotrzebowanie na energię, bezpieczeństwo energetyczne, obawy dotyczące wyczerpywania się paliw kopalnych i zmiany klimatu. Biomasa, taka jak resztki poźniwne, ligninoceluloza, mikroalgi i obornik, to alternatywne zasoby oparte na węglu, które można przekształcić w wartościowe produkty, w tym w biopaliwa, biomateriały i chemikalia. Technologia konwersji termochemicznej to zastosowanie ciepła do degradacji biomasy na małe fragmenty molekularne, w tym zgazowanie, piroliza, upłynnianie rozpuszczalników i bezpośrednie spalanie.



2.1. Upłynnianie

Obecnie technika upłynniania jest szeroko stosowaną metodą do wykorzystania biozasobów. Mechanizmy upłynniania biomasy są złożone, ponieważ wiele reakcji (fizycznych lub chemicznych) zachodzi jednocześnie. Reakcje te konkurują ze sobą, a na szybkość reakcji mają wpływ warunki upłynniania takie jak temperatura, rodzaj rozpuszczalników i typ katalizatorów. Podstawowe reakcje obejmują: depolimeryzację lignocelulozy; chemiczny i termiczny rozkład monomerów poprzez rozszczepienie, dehydratację, dehydrogenację, deoksygenację i dekarboksylację, kondensację, cyklizację i polimeryzację [26–28]. Jest to proces konkurencyjny dla pirolizy, ponieważ jest mniej energochłonny – eliminuje się tu etap osuszania wsadu. Upłynnianie przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze od 250 do 450°C. Do konwencjonalnych układów ogrzewania stosowanych w technologiach upłynniania biomasy zaliczamy ogrzewanie wodne i olejowe, piaskowe złożo fluidalne i piec elektryczny [29,30]. Proces upłynniania przedstawia poniższy schemat (rys. 5):



Rysunek 5. Schemat procesu upłynniania biomasy [5]



Na procesy upłynniania wpływają zarówno czynniki chemiczne, jak fizyczne. Czynniki chemiczne obejmują rodzaj i wielkość biomasy, rodzaj rozpuszczalników i katalizatorów; czynniki fizyczne odnoszą się do temperatury, ciśnienia, stosunku mas rozpuszczalnika i biomasy, stężenia katalizatora, szybkości ogrzewania i czasu przebywania (okres, w którym maksymalna temperatura jest utrzymywana w celu upłynnienia) [26,31,32].

Biomasa ligninocelulozowa jest obiecującym źródłem alternatywnym do uzyskiwania biopolioli ze względu na to, iż jest powszechnie dostępnym, tanim i odnawialnym surowcem. Udział procentowy celulozy, hemiceluloz i ligniny różni się w zależności od rodzaju biomasy. **Tabela 2** prezentuje skład chemiczny różnych materiałów ligninocelulozowych, które zostały wykorzystane w procesie upłynniania. Zazwyczaj upłynnianie celulozy amorficznej i hemicelulozy przebiega bardzo szybko we wczesnych etapach procesu ze względu na amorficzną strukturę, podatną na rozpuszczalniki upłynniające. Przeciwnie jest upłynnianie krystalicznej celulozy, które jest wolniejsze i przebiega w dalszych etapach upłynniania ze względu na gęsto upakowaną strukturę, mniej wrażliwą na działanie rozpuszczalnika. Wyższa zawartość ligniny w biomacie prowadzi do niższych konwersji i niższych wydajności bio-oleju, ponieważ lignina jest trudna do degradacji i większa jej część pozostaje w pozostałościach [27,31,33,34]. Wysoka zawartość popiołu również powoduje niską wydajność procesu ze względu na mniejszą zawartość frakcji organicznej, a elementy nieorganiczne zawarte w popiele mogą pokrywać powierzchnię materii organicznej i dodatkowo utrudniać transfer masy oraz reakcje termochemiczne pomiędzy materią organiczną a rozpuszczalnikami [35].

Rozpuszczalniki i katalizatory odgrywają zasadniczą rolę w procesie upłynniania. Procesy te prowadzone są często z udziałem katalizatorów, które są zwykle używane w celu ograniczenia tworzenia się smoły i węgla drzewnego [36]. Jak dotąd, katalizatory homogeniczne (takie jak kwasy organiczne i nieorganiczne, zasady i sole) są bardziej powszechne i bardziej skuteczne niż katalizatory heterogeniczne. Katalizatory, które były przedmiotem badań to m.in. katalizatory kwasowe (kwas siarkowy, kwas szczawiowy, kwas solny, kwas p-toluenosulfonowy), zasady



(wodorotlenek sodu), sole metaliczne [37,38]. Woda, jako najwcześniej stosowany rozpuszczalnik w procesie upłynniania, powoduje wiele wad, takich jak wysoka zawartość tlenu w olejach pochodnych, niska wydajność oleju, a także niskie wartości grzewcze bio-oleju [34], dlatego rozpuszczalniki organiczne o niższych punktach krytycznych niż woda są badane w celu zwiększenia wydajności nierozpuszczalnego w wodzie bio-oleju z niższą zawartością tlenu. Rozpuszczalniki organiczne działają również jako donory wodoru, powodując stabilizację wolnych rodników w upłynnianiu biomasy [34,39]. Alkohole polihydryczne, w tym glicerol, glikol polietylenowy (PEG), glikol etylenowy (EG), glikol dietylenowy (DEG) i glikol propylenowy (PG) są stosowane jako rozpuszczalniki do produkcji biopolimerów, natomiast rozpuszczalniki fenolowe są wykorzystywane do otrzymywania produktów fenolowych [40].

Konwersja biomasy postępuje wraz ze wzrostem temperatury, jednak istnieje pewna temperatura progowa, po przekroczeniu której wydajność oleju maleje wraz ze wzrostem zawartości pozostałości. Spadek wydajności upłynniania jest spowodowany repolimeryzacją lub rekondensacją produktów pośrednich, które tworzą związki o dużej masie cząsteczkowej [32]. Kontrolowanie temperatury może określić optymalny czas procesu, a wyższa szybkość ogrzewania jest preferowana aby zahamować tworzenie się węgla drzewnego. Ciśnienie w procesie upłynniania jest potrzebne, aby utrzymać rozpuszczalniki w stanie ciekłym po osiągnięciu warunków nadkrytycznych. Ciśnienie ma niewielki wpływ na wydajność oleju [31]. Wydajność produktów i zawartość pozostałości zależy również od stosunku masowego rozpuszczalnika do biomasy oraz od stężenia katalizatora.



Tabela 2. Skład chemiczny różnych materiałów lignocelulozowych stosowanych w upłynnianiu.

Biomasa	Skład chemiczny (%)					Literatura
	Celuloza	Hemiceluloza	Lignina	Ekstrakty	Popiół	
surowe wycłoki	49,2	21,7-25,8	19,5-20,1	1,28	1,5-2,4	[41]
pulpa buraczana	23-30	27-31	4	-	4	[42]
drewno miękkie	30-60	20-40	18-37	0,2-8,5	0,2-0,8	[43-46]
drewno twarde	31-64	25-40	14-35	0,1-7,7	0,2-0,4	[43,45-47]
bambus	25-43	30	21-31	4-7	1,7-5,0	[46,48]
odpady						
łuska ryżowa	25-45	18-33	8-31	26-37	10-20	[46,49]
słoma ryżowa	30,3-38,5	19,8-31,6	6,4-12,8	-	7,8-15,6	[50,51]
kolba kukurydzy	37-51,2	30-31,8	14,8-25	1,2	1-2	[33,52]
słoma pszenna	40,5-55	15-30	20-30	-	9,8-9,9	[36,51,53,54]
trociny drzewne	48,3	19,5	19,8	11,4	1,0	[55]
kora sosnowa	28	22,3	47,5	7,7	4,5	[33]
kora dębu	15,9	36	33,4	3,7	10,9	[56]
gazeta	40-55	25-40	18-30	-	-	[45]
trociny meblowe	32,6	37,2	22,2	-	0,8	[57]
wycłoki z jabłek	21	23	19	-	1,7	[58]



2.2. Wykorzystanie procesu upłynniania do otrzymania biopolioli

Parametry procesu upłynniania takie jak temperatura, czas prowadzenia procesu, stosunek masowy biomasy do rozpuszczalnika, czy typ i stężenie katalizatora są optymalizowane w zależności od dalszego zastosowania biopoliolu. Przeprowadzono również badania nad znaczeniem rodzaju drewna dla przebiegu jego upłynniania. Zaobserwowano znacząco odmienne zachowania upłynniające dla gatunków drewna twardego i miękkiego. Drewno miękkie wykazuje szybsze tempo upłynniania, ale wcześniej występują niekorzystne reakcje rekondensacji. Wynika to z dużej ilości gwajacylopropanu, który jest bardziej reaktywny niż syringylopropan występujący w drewnie twardym. Zhao i in. [59] wykazali, że glicerol zapobiega procesowi rekondensacji w depolimeryzacji biomasy drzewnej.

Noemi Finez Acero [60] otrzymała biopoliol w procesie upłynniania biomasy w postaci wiórów i trocin z drzew sosnowych. Reakcję przeprowadzono w kolbie reakcyjnej ogrzewanej do 160°C, w której umieszczano biomasę, rozpuszczalnik i katalizator. Stosowano różne rodzaje katalizatora, oraz glikol dietylenowy lub 2-etyloheksanol jako rozpuszczalniki. Upłynnianie prowadzono przy ciągłym mieszaniu, aż do osiągnięcia temperatury wrzenia. Po zakończeniu reakcji, produkt pozostawiono do schłodzenia do 80°C i następnie oczyszczano go przez przesączenie. Stwierdzono, że najlepszymi katalizatorami w tej reakcji były chlorek glinu i kwas trichloroizocyjanurowy. Został również potwierdzony fakt, iż wystarczy zaledwie 0,1% katalizatora do przeprowadzenia upłynniania z uzyskaniem optymalnej wydajności. Liczba hydroksylowa i kwasowa polioliu wyniosły odpowiednio 34 i 4 mg KOH/g, a średnia masa cząsteczkowa 3605 g/mol. Pianki poliuretanowe otrzymane z tych biopolioli wykazywały dobre właściwości mechaniczne oraz charakteryzowały się mniejszymi i bardziej jednorodnymi komórkami, wyższą biodegradowalnością i niższym kosztem produkcji w stosunku do pianek uzyskanych z polioli przemysłowych.

Lee Y. i Lee Y.E. [61] zbadali proces upłynniania biomasy z drewna sosny czerwonej *Pinus densiflora*, przy użyciu gliceryny i PEG 400 do otrzymania polioliu



mieszaniny surowej. Jako katalizator użyto kwas siarkowy (VI). Otrzymano polioli o stopniu konwersji biomasy równym 61,9 %, liczbie kwasowej o wartości 4,2 mg KOH/g i liczbie hydroksylowej – 892,4 mg KOH/g. Reakcję prowadzono w temperaturze 170°C w czasie 1 h. Biopoliol zastosowano do pianki poliuretanowej.

Hardi i in. [62] prowadzili upłynnianie trocin sosnowych bez użycia katalizatora reakcji. Badali oni wpływ temperatury procesu (180 - 260°C) oraz stężenia biomasy (9,1 – 25% wag.) na konwersję i wydajność procesu. Ich wyniki wykazały, że zwiększenie temperatury reakcji wpłynęło na wzrost konwersji biomasy i wydajność procesu. Natomiast zwiększenie stężenia spowodowało obniżenie konwersji i wydajności produktów ciekłych.

Budija i in. [63] przeprowadzili proces upłynniania trocin z topoli czarnej w glikolu dietylenowym (DEG) w obecności kwasu siarkowego. Ich badania koncentrowały się na usunięciu nieprzereagowanego DEG i ocenie zdolności samo-sieciowania, co było nowatorskim procesem. Wykazali, że maksymalnie 60% wolnych grup –OH przyczynia się do sieciowania. Uzyskali folię polimerową o sieci eterowej i/lub estrowej.

D'Souza i in. [64] zsyntezowali polioli na bazie kory w ko-rozpuszczalniku typu glikol polietylenowy (PEG)/glicerol. Upłynniona biomasa cechowała się wysokim stopniem zmodyfikowania składników kory. Poliole analizowano pod kątem ich składu, cech strukturalnych i wydajności. Nie brano pod uwagę zastosowania ich jako substytutu polioli petrochemicznych.

Kurimoto i in. [65] otrzymali folie poliuretanowe poprzez kopolimeryzację pomiędzy upłynnionym drewnem, a pMDI. W swoich badaniach przeprowadzili proces upłynniania dla trzech gatunków drewna miękkiego i trzech gatunków drewna twardego w rozpuszczalniku jakim był glicerol i glikol polietylenowy. Lepkość upłynnionego drewna w 25°C zmieniała się od 1,37 do 2,31 Pa·s w zależności od gatunku drewna, podczas gdy liczba hydroksylowa, zawartość wilgoci i ilość rozpuszczonych składników drzewnych były prawie stałe. Stwierdzono, że folie PU przygotowane z upłynnionego drewna (LW) o dużej lepkości są sztywniejsze niż folie przygotowane z LW o małej lepkości. Wzrost lepkości przyczynił się do zwiększenia gęstości usieciowania folii PU.



Zmieniając lepkość można kontrolować właściwości mechaniczne filmów PU przy stałym stosunku NCO do OH.

Mori i in. [66] upłynnili drewno japońskiej wiśni Sakura, a następnie otrzymali żywice poliuretanowe. Przeprowadzili także modyfikacje otrzymanych biodegradowalnych żywic przy pomocy tetraetraoksylanu. Stwierdzili, że stabilność termiczna otrzymanych żywic na bazie tego upłynnionego drewna jest lepsza niż dla komercyjnych poliuretanów. Ponadto wprowadzenie nieorganicznej sieci krzemianów odbyło się na poziomie molekularnym i wpłynęło korzystnie na właściwości mechaniczne.

Daneshvar i in. [67] przeprowadzili upłynnianie trocin z drewna bukowego w obecności węgla etylenu i kwasu siarkowego w temperaturze 110- 160°C. Biopoliol zastosowano do dwóch rodzajów kleju poliuretanowego o różnych stosunkach molowych grup NCO do grup OH.

Zhang i in. [68] optymalizowali proces upłynniania odpadów rolniczych do otrzymania bio-pianek poliuretanowych. W tym celu użyli słomy ryżowej, słomy rzepakowej, słomy pszenicznej oraz pędów kukurydzy. Glikol polietylenowy i glikol etylenowy stanowił rozpuszczalnik, natomiast kwas siarkowy - katalizator. Odpady rolnicze przekształcono z wysokim współczynnikiem konwersji ok. 95%, a biopoliole wykazały właściwości odpowiednie do wytwarzania bio-kompozytów. Przygotowane bio-pianki poliuretanowe wykazywały porównywalne właściwości do materiałów uzyskanych z petrochemicznych polioli.

Lee i in. [69] wykazali, że upłynnione drewno z *Cryptomeria japonica* D w glikolu etylenowym i kwasie siarkowym może być użyte jako surowiec do przygotowania żywic poliuretanowych. Wykazują one lepsze właściwości mechaniczne i wyższą odporność termiczną niż materiały wykonane z poliestrowego polioliu.

Pan i in. [70] zastosowali promieniowanie mikrofalowe w procesie upłynniania drewna sosnowego za pomocą dwuskładnikowego rozpuszczalnika, mieszaniny poliglikolu etylenowego i gliceryny. Wykazali, że biopoliol charakteryzuje się odpowiednimi wartościami liczby hydroksylowej do przygotowania sztywnych pianek PU. Uzyskane materiały posiadały ogólnie niższą wytrzymałość na ściskanie i niższy



moduł pozorny niż kontrolne próbki na bazie polioli petrochemicznych, ale wykazały lepszą zdolność do odbudowy po odkształceniu.

Więcej przykładów możliwości wykorzystania biomasy drzewnej, gdzie w procesie upłynniania katalizatorem był kwas siarkowy przedstawiono w **tabeli 3**. Właściwości biopolioli otrzymanych z biomasy drzewnej wskazują na możliwość zastosowania ich w syntezie materiałów poliuretanowych, co zostało opisane w kolejnym rozdziale.

Tabela 3. Warunki upłynniania biomasy drzewnej i odpowiadające im właściwości biopoliolu.

Biomasa drzewna	Warunki upłynniania		biopoliol		Literatura	
	Rozpuszczalnik	Temperatura (°C)	Liczba hydroksylowa (mgKOH/g)	Lepkość (Pa·s)		
modrzew	poli(tlenku etylenu) /gliceryny	150	294	2,11	[65]	
sosna czerwona			285	1,84		
sosna			274	1,95		
brzoza			282	1,44		
buk			275	1,37		
dąb			278	2,31		
akacja tajwańska			310	5,90		
jodła chińska		170	287	1,37	[71]	
cedr			330	0,90	[72]	
sosna czerwona			892	-	[61]	
topola czarna		glikol dietylenowy	160	327	-	[73]
buk			150	560	-	[63]
szydlica japońska			130	205	-	[67]
		glikol etylenowy	150	258	5,40	[69]



3. ZAGADNIENIA MATERIAŁOWE

3.1. Materiały poliuretanowe

Obecnie poliuretany są jednym z najbardziej wszechstronnych materiałów. Zastosowanie znalazły jako elastyczna pianka w meblach tapicerowanych, sztywna pianka jako izolacja w ścianach, dachach i urządzeniach, termoplastyczny poliuretan stosowany w urządzeniach medycznych i obuwiu, również jako powłoki, kleje, uszczelniacze i elastomery stosowane na podłogach i we wnętrzach samochodów [74]. Poliuretany stanowią ważną klasę tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych. Ich zróżnicowane właściwości mechaniczne, termiczne i chemiczne powstają w wyniku reakcji z różnych polioli, izocyjanianów i małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów. Reakcje syntezy poliuretanów zwykle katalizowane są pochodnymi cyny, takimi jak dilaurynian dibutylocyny [75,76] i katalizatorami aminowymi, jak 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) i jego pochodne. W zrównoważonych materiałach termoutwardzalnych, poliuretany są obecnie otrzymywane z odnawialnych polioli, natomiast drugi składnik - izocyjanian, jest wytwarzany głównie ze źródeł petrochemicznych [77]. Ostatnie postępy w biotechnologii sugerują również możliwość syntezy związków izocyjanianowych z zasobów odnawialnych.

Głowińska i in. [78] w swojej pracy otrzymali bio-poliuretany stosując jako składnik polioliowy mieszaniny komercyjnie dostępnego poli(glikolu tetrametylenowego) PTMG z nowo otrzymanym poliolem na bazie oleju sojowego w proporcjach masowych: 50/50 oraz 75/25 i diizocyjanian 4,4'-difenylometanu (MDI) jako składnik izocyjanianowy. Reakcje syntezy prowadzone były bez udziału rozpuszczalników organicznych. W rezultacie wykazano możliwość syntezy PU o dobrych właściwościach mechanicznych z wykorzystaniem mieszanin polioli o różnym pochodzeniu.

Parcheta i in.[79] zsyntetyzowali termoplastyczne elastomery poliuretanowe (TPU) z wykorzystaniem składników polioliowych pochodzenia naturalnego: liniowego polioliu poliestrowego poli(bursztynianu propylenu), i biobazowego przedłużacza łańcucha, 1,4-butanodiolu (BDO) lub 1,3-propanodiolu (PDO). Stwierdzono, że



z otrzymanych w pełni biologicznych polioli poliestrowych można zsyntetyzować termoplastyczne elastomery poliuretanowe bez użycia katalizatora. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano większy wpływ rodzaju przedłużacza łańcucha na właściwości biodegradowalnego TPU niż warunków syntezy biodegradowalnego poliestru. Wytrzymałość na rozciąganie przygotowanych biopoliestrowych TPU sięgała nawet 30 MPa przy wydłużeniu przy zerwaniu ok. 550%.

Kasprzyk i in. [80] wykazali pozytywny wpływ wysokiej zawartości monomerów pochodzenia biologicznego, użytych poprzez zastąpienie polioliu i glikolu petrochemicznego odpowiednikami pochodzenia biologicznego, na przetwarzanie i właściwości otrzymanych materiałów. Szereg częściowo biologicznych termoplastycznych poli(eterouretanów) (bio-TPU) otrzymano z bio- i petrochemicznych polioli, biologicznego 1,4-butanodiolu i diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu przez metodę dwuetapową bez użycia rozpuszczalników. Potwierdzono, że pomimo różnego pochodzenia polioli otrzymane termoplastyczne poli(eterouretany) wykazywały porównywalnie dobre właściwości mechaniczne i termomechaniczne, a odpowiedni wskaźnik szybkości płynięcia ułatwia ich przetwarzanie.

Z kolei, jeśli chodzi o naturalne poliole, to jedynie bio-smoły (pozostałości po pirolizie biomasy, angl. biopitches) mąka sojowa i olej rycynowy zostały bezpośrednio wykorzystane jako surowe poliole w konstrukcji termoutwardzalnych materiałów poliuretanowych pochodzących z zasobów odnawialnych [81]. Bio-smoły są topliwymi stałymi oligomerami otrzymanymi na przykład z frakcjonowania smoły eukaliptusowej po destylacji próżniowej [82]. Oligomery te posiadają grupy chemiczne podobnie jak lignina (jednostki gwajakowe i syringinowe), sieć wielkocząsteczkową ($M_w = 200-5000$), wysoką zawartość grup hydroksylowych (10 - 15%), temperaturę zeszklenia około 25 - 60°C, plastyczność termiczną, a także niską aromatyczność (50%). Bio-smoły mają złożoną strukturę chemiczną podobną do rozłożonej na fragmenty ligniny, a jednocześnie w przeciwieństwie do ligniny zachowują się jak termoplast. Bio-smoły stanowią również interesujący prekursor do żywic fenolowych, poliuretanowych i innych żywic [82], jednakże w syntezie poliuretanu, bio-smoły nie są w stanie wytworzyć termoplastu, ponieważ ich silnie hydroksylowa struktura sprzyja wysokiemu



usieciowaniu i nieliniowości jego oligomerycznych łańcuchów. W związku z tym, usieciowane filmy poliuretanowe wytworzono z bio-smół rozcieńczonych diolami, takimi jak polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi [83], oraz polioliami pochodzącymi z oleju rycynowego [82]. Jako izocyjanian zastosowano diizocyjanian 4,4'- difenylometanu (MDI), a rolę katalizatora pełnił dilaurynian dibutylocyny, w wyniku czego otrzymano sztywne przenikające się sieci oparte na bio-smołach. Jednakże, powstałe sieci poliuretanowe wykazują wyraźny rozdział fazowy i niską termostabilność, co wynika odpowiednio ze słabej kompatybilności fragmentów sieci zbudowanych z bio-smół z fragmentami sieci zbudowanych z polibutadienu, włączonego poprzez końcowe grupy hydroksylowe w strukturę poliuretanu. Ci sami autorzy podjęli próbę wzmocnienia sieci poliuretanowych otrzymanych z bio-smół i oleju rycynowego włóknami sizalowymi [84], ale bez zadowalających wyników.

Wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (IPN) otrzymane z poliuretanu na bazie oleju rycynowego były otrzymywane przez kopolimeryzację z różnymi związkami, niekiedy pochodzącymi z zasobów odnawialnych, takich jak glikol poli(etylenowy) (PEG), poli(metakrylan hydroksyetylu), skrobia benzykowa, chitozan oraz nitroceluloza [85–91]. W przypadku dwóch ostatnich polioli pochodzących z zasobów odnawialnych, uzyskiwano poprawę właściwości mechanicznych, a także przyspieszenie reakcji sieciowania i całkowitą biodegradację powstających w ten sposób produktów. Ponadto IPN-y te mogą być degradowane przez mikroorganizmy w glebie, wraz z produkcją CO₂, H₂O oraz eterów aromatycznych. W przypadku PEG, otrzymane poliuretanowe IPN-y wykazywały dobrą cytokompatybilność, o regulowanej szybkości biodegradacji do zastosowań biomedycznych [91]; w celu nadania im zdolności do pęcznienia, IPN-y zostały również wytworzone poprzez reakcję poliuretanu otrzymanego z udziałem oleju rycynowego z hydrofilowym metakrylanem 2-hydroksylu (HEMA), stosując nadtlenek benzoilu jako inicjator i dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDM) jako środek sieciujący. Otrzymane IPN-y łatwo pęcznieją w różnych rozpuszczalnikach, takich jak woda czy toluen, będąc jednocześnie odporne na działanie kwasu. Przedmiotem badań było również mechaniczne wzmocnienie przez włókna naturalne materiałów termoutwardzalnych na bazie poliuretanu [92].



W celu złagodzenia problemów technicznych związanych z surowcami odnawialnymi pod względem możliwości przetwarzania i reaktywności, prowadzone są modyfikacje chemiczne. Ma to na celu wytworzenie polioli, które są odpowiednie do przygotowania poliuretanowych materiałów termoutwardzalnych. Wśród surowców odnawialnych, pomijając olej rycynowy, oleje roślinne od dawna zasługują na uwagę jako potencjalne źródło polioli do wytwarzania poliuretanów, co zostało szczegółowo ocenione przez Petrovic [77]. W zależności od źródła pochodzenia olejów roślinnych, tj. w funkcji ich stopnia nienasycenia, otrzymuje się różne wartości hydroksylowe. Poliole te następnie poddano reakcji z różnymi izocyjanianami (toluendiizocyjanianem (TDI), diizocyjanianem 4,4'-difenylometanu (MDI) oraz 1,6-heksametylenodiizocyjanianem (HDI)), wykazując oczekiwaną zależność temperatury zeszklenia, stopnia usieciowania i właściwości mechanicznych otrzymanych poliuretanowych materiałów termoutwardzalnych w stosunku do funkcjonalności OH polioli i charakteru izocyjanianów.

Gandini i in. [42] szeroko badali dużą różnorodność naturalnych substratów, w tym różne ligniny, a także bardziej złożone struktury, takie jak pulpa buraczana i bagassa z trzciny cukrowej. Zaobserwowali oni, że średnia funkcjonalność frakcji oksypropylenowanej zmieniała się w zależności od substratu, ale zawsze była wysoka (między 4 a 10 grup OH na cząsteczkę). Oksypropylenie substratów posiadających grupy OH jest nieuchronnie połączone z homopolimeryzacją tlenu polipropylenu (PPO) w kierunku produktu o niskiej masie cząsteczkowej, powstającego w wyniku inicjacji wilgocią resztkową i reakcji przeniesienia z naturalnych substratów. Względny udział obu produktów zależy od warunków eksperymentalnych, co prowadzi do różnych właściwości fizycznych i różnej reaktywności mieszaniny polioli. Jednakże, ze względu na taką samą reaktywność obu składników wobec izocyjanianu, oligomer PPO jako diol działa komplementarnie z oksypropylenowanym substratem; oba komponenty są to makromonomery wydłużające łańcuch podczas syntezy poliuretanów termoutwardzalnych. Warto zauważyć, że wszystkie poliole wykazywały wystarczającą reaktywność wobec grup izocyjanianowych, co wskazuje, że większość grup OH jest dostępna w syntezie poliuretanów termoutwardzalnych. Świadczą o tym badania



kinetyczne przeprowadzone na modelowych monoizocyjanianach. W zależności od rodzaju polioliu, charakteru izocyjanianu (aromatyczny lub alifatyczny) i udziału małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcucha można otrzymać elastomery sztywne lub miękkie. Badano także oksypropylację kompozytów naturalnych, jak np. korka, w celu otrzymania funkcjonalnych polioli przydatnych do syntezy pianek poliuretanowych [93]. Korek jest szeroko stosowany głównie w obuwiu, do korkowania wina, ale także jako pływaki w sieciach rybackich. Niezależnie od technologii przetwarzania, znaczna część korka, blisko do 25% materiału wyjściowego, jest usuwana jako sproszkowana pozostałość. Pozostałość ta jest obecnie spalana w celu odzyskania energii podobnie jak pozostałość ligniny w produkcji papieru. W obecności dimetylocykloheksyloaminy jako katalizatora i wody jako środka porotwórczego, można otrzymać pianki poliuretanowe ze sproszkowanego korka i z polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (pMDI) przy średniej funkcjonalności izocyjanianu wynoszącej 2,7.

Rozważano również zastosowanie pochodnych kardanolu w syntezie termoutwardzalnych poliuretanów [94,95]. Dają one dostęp do nowego źródła polioli, co pozwala na uzyskanie lepszych właściwości termicznych, mechanicznych i chemicznych otrzymanych termoutwardzalnych materiałów poliuretanowych. Przykładowo, w celu syntezy polioli, kardanol może być chemicznie modyfikowany w obecności epichlorohydryny, a następnie po dodaniu dietanoloaminy lub w wyniku hydrolizy, otrzymać można odpowiednio triole lub diole [95]. Alternatywnie, inny triol, zwany glikardem, został otrzymany poprzez reakcję monochlorohydryny glicerolu z kardanołem. Sztywne termoutwardzalne żywice poliuretanowe otrzymano w reakcji tych trioli z MDI przy równomolowym stosunku NCO/OH. Jak określono w badaniu TGA w warunkach gazu obojętnego, jakim był azot, te termoutwardzalne żywice poliuretanowe są stabilne powyżej 300°C, przy czym ubytek masy w tej temperaturze wynosi zaledwie 10% mas., zwłaszcza dla próbek otrzymanych z wykorzystaniem glikolu. Poliuretany te mają zwiększoną stabilność termiczną w porównaniu z analogicznym poliuretanem otrzymanym z udziałem polioliu pochodzącego z przerobu oleju roślinnego.



Przedstawiona powyżej analiza materiałów poliuretanowych, otrzymywanych z udziałem półproduktów pochodzących z biomasy, pozwala stwierdzić, że są to materiały o potencjalnie szerokim spektrum zastosowań, ale też, z punktu widzenia działalności badawczej, o licznych możliwościach modyfikacji surowców z jakich są otrzymywane. Z obecnego stanu wiedzy i doniesień literaturowych można wywnioskować, że najmniej poznane i opisane są żywice poliuretanowe, na czym skupiono się w dalszej części pracy.

3.1.1. Żywice poliuretanowe

Żywice polimerowe to związki powstające w wyniku różnych polireakcji, zazwyczaj pomiędzy prepolimerami i związkami z reaktywnymi grupami funkcyjnymi, które umożliwiają dalsze reakcje takie jak sieciowanie lub polimeryzacja. Żywice te występują w postaci lepkich substancji lub miękkich ciał stałych. Żywice polimerowe mogą być mieszaniną kwasów żywiczych, związków organicznych oraz fenoli. Pojęcie to obejmuje każdy materiał polimerowy, z którego wytwarza się powłoki organiczne, lakiery i tworzywa sztuczne. Żywicami określa się prepolimery termoutwardzalne, a także utwardzone i usieciowane materiały. Do najczęściej wykorzystywanych rodzajów żywic należą:

- żywice epoksydowe,
- żywice poliestrowe,
- żywice poliuretanowe,
- żywice silikonowe,
- żywice formaldehydowe,
- żywice fenolowo-formaldehydowe.

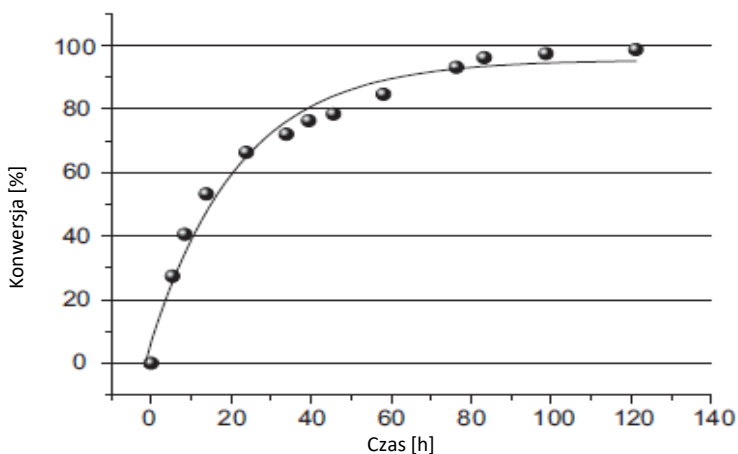
Żywice poliuretanowe (PU) są obecnie jednymi z najważniejszych żywic syntetycznych. Właściwości tych żywic można zmieniać poprzez dobór polioliu, izocyjanianu, ich wzajemnego stosunku oraz szerokiej gamy dodatków. Otrzymywane są w reakcji reaktywnych związków takich jak polieteropoliiole lub poliestropoliiole z izocyjanianami. Alternatywą dla surowców pochodzenia petrochemicznego,



stosowanych w syntezie poliuretanów, są prekursory polioliowe uzyskiwane ze źródeł odnawialnych.

Żywice poliuretanowe wykorzystywane są głównie w budownictwie jako nawierzchnie czy posadzki. Stosuje się je również jako impregnaty, lakiery, farby i kleje. Otrzymywane są z nich powłoki, charakteryzujące się wysoką zdolnością pokrywania pęknięć podłoża jak i membrany mostkujące rysy podłoża.

Malucelli i in. [96] zbadali zachowanie polieterowej utwardzanej wilgocią żywicy poliuretanowej jako kleju na podłożach z tworzyw sztucznych i aluminium. W celu zbadania wpływu właściwości powierzchni na przyczepność, właściwości powierzchniowe utwardzonej żywicy i różnych podłoży (mieszanina PPO/PA6, polipropylen i aluminium) oceniano i porównywano stosując technikę kąta zwilżania. Kinetykę utwardzania kleju oceniono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR) w temperaturze 25°C i wilgotności względnej powietrza 50%. Na **rys. 6** przedstawiono kinetyczną krzywą utwardzania żywicy w funkcji czasu. Asymptotyczny trend wskazuje, że w przyjętych warunkach koniec reakcji następuje po 100 godzinach. Wyniki pomiarów adhezji kleju PU na różnych podłożach są całkowicie zgodne z właściwościami powierzchniowymi zarówno żywicy, jak i podłoża.



Rysunek 6. Kinetyka utwardzania żywicy poliuretanowej [96].



Husić i in. [97] otrzymali dwie serie żywic poliuretanowych przy użyciu polioliu Soyopolyol 204, pochodzącego z oleju sojowego i petrochemicznego polioliu Jeffol G30-650. Poliuretany zawierające reszty polioliu na bazie oleju sojowego mają dobrą stabilność termiczną, oksydacyjną i mogą być stosowane jako matryca w materiałach kompozytowych. Celem pracy było porównanie właściwości mechanicznych kompozytów zbrojonych nieimpregnowanym włóknem szklanym typu E, wytworzonych z poliuretanów na bazie polioli z oleju sojowego z kompozytami na bazie polioli petrochemicznych. Wykazano, że właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie, moduły rozciągania i zginania kompozytów na bazie polioli sojowego były porównywalne z właściwościami kompozytów na bazie polioli petrochemicznego. Ponieważ poliuretany na bazie polioli sojowych oferują lepszą stabilność termiczną, oksydacyjną i hydrolityczną niż poliuretany na bazie surowców petrochemicznych, mogą być realną alternatywą dla petrochemicznych żywic uretanowych.

Dutta S i Karak N. [98] uzyskali szereg żywic poliuretanowych przy różnym stosunku NCO/OH (0,8–2,0) z monoglicerydu oleju z nasion rozbiału *Mesua Ferrea L.*, glikolu polietylenowego (M_n , 200 g/mol) i 2,4-diizocyjanianu toluenu w obecności dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora. Zbadano wpływ stosunku NCO do OH, przyjętego podczas syntezy żywic na ich właściwości fizyczne. Potwierdzono tworzenie się żywic poliuretanowych na podstawie pomiarów lepkości oraz badań spektroskopowych FTIR, UV i ^1H NMR. Właściwości użytkowe utwardzonych żywic, takie jak udarność, elastyczność, połysk, twardość, siła klejenia i odporność chemiczna, określono na podstawie wyników badań. Analiza termogravimetryczna (TGA) wykazała, że stabilność termiczna utwardzonych żywic wzrasta wraz ze wzrostem stosunku NCO do OH. Stwierdzono również, że ilość pozostałości węglowych w temperaturze 550°C jest większa w przypadku wyższych stosunków NCO do OH. Na podstawie tych badań można stwierdzić, że olej z nasion *Mesua Ferrea L.*, może być z powodzeniem stosowany do syntezy żywic poliuretanowych na bazie poliestrów, otrzymywanych przy różnym stosunku NCO do OH. Stosunek molowy NCO do OH określa gęstość usieciowania żywicy, a więc ma znaczący wpływ na charakterystykę



utwardzania, właściwości fizyczne i charakterystykę pracy żywic, w tym na stabilność termiczną utwardzonych żywic. Wyższy stosunek NCO do OH prowadzi do skrócenia czasu utwardzania, twardszych materiałów i większej wytrzymałości połączenia klejowego.

3.2. Materiały kompozytowe

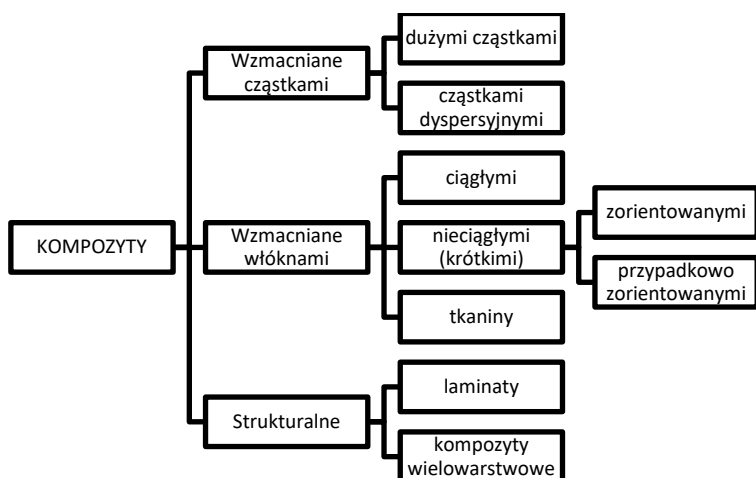
Głównymi zaletami materiałów kompozytowych, w porównaniu z innymi istniejącymi materiałami, takimi jak metale lub tworzywa sztuczne, jest ich wysoka wytrzymałość i sztywność przy niskiej gęstości, co pozwala na zmniejszenie masy gotowych wyrobów. Właściwości kompozytów są zależne od obecności poszczególnych faz. Faza ciągła materiału kompozytowego, która najczęściej występuje w większej ilości nazywana jest matrycą lub osnową. W matrycy znajduje się faza wzmacniająca w postaci włókien lub cząstek zwana inaczej zbrojeniem lub napełniaczem.

Podstawowa klasyfikacja materiałów kompozytowych oparta jest o rodzaj materiału osnowy:

- osnowa polimerowa,
- osnowa ceramiczna,
- osnowa metaliczna.

Do głównych funkcji matrycy należy spajanie włókien w elemencie konstrukcji, przenoszenie obciążeń na zbrojenie, ochrona włókien przed uszkodzeniami mechanicznymi, nadawanie wyrobom określonego kształtu. Faza ciągła określa wytrzymałość na ściskanie, decyduje o właściwościach cieplnych oraz o właściwościach chemicznych.

Materiały kompozytowe można również podzielić w zależności od rodzaju fazy wzmacniającej, co zostało przedstawione na **rys. 7**.



Rysunek 7. Klasyfikacja kompozytów.

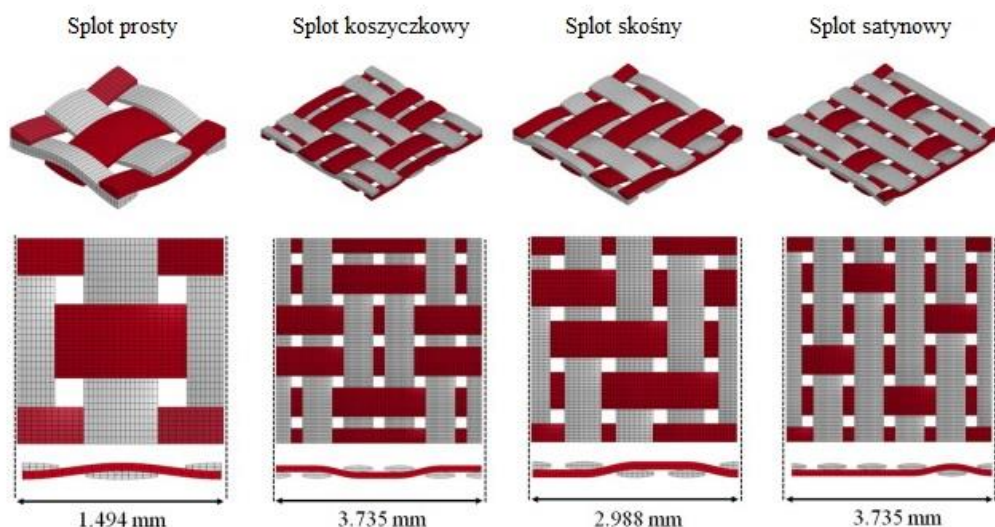
W kompozytach najczęściej jako zbrojenie wykorzystuje się włókno aramidowe (Kevlar), szklane lub węglowe. Zbrojenie może mieć postać nanocząstek, ziaren, ciętych włókien krótkich i długich włókien ciągłych. Zbrojenie w materiale kompozytowym odpowiada za poprawę właściwości wytrzymałościowych, zwiększenie odporności na ścieranie, zmniejszenie rozszerzalności cieplnej. Wpływa również na zwiększenie odporności na szoki termiczne oraz na zahamowanie rozprzestrzeniania się mikropęknięć [99]. Najbardziej uniwersalną postacią handlową jest roving. Roving może być 3 pasmowy lub 32 pasmowy. Każde pasmo składa się włókien sklejonych apreturą. Dzięki jego uniwersalności można wykonać wzmocnienia o niemal dowolnej morfologii. Na zdjęciach (rys. 8) przedstawione zostały dostępne w handlu rovingi włókna węglowe oraz włókna szklanego.



Rysunek 8. Roving włókna węglowego i włókna szklanego.

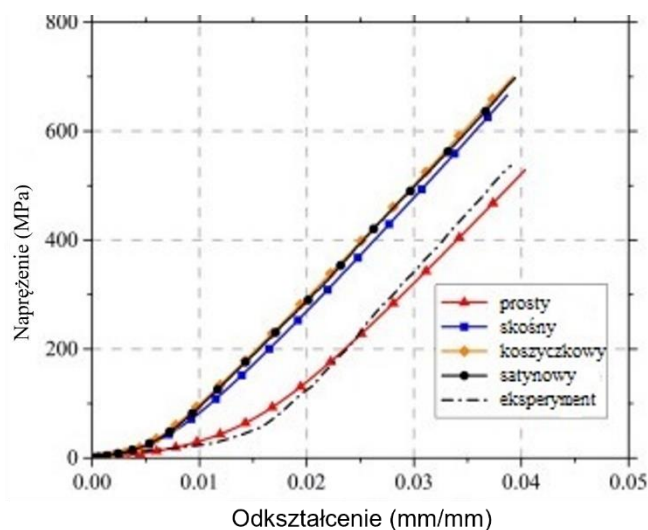
Roving stanowi materiał wyjściowy do produkcji wszystkich wzmocnień w postaci tkanin, które stanowią najszerszą klasę dostępnych w handlu materiałów wzmocniających. Wynika to przede wszystkim z praktycznie nieograniczonej liczby kombinacji wzajemnego ułożenia włókien w tkaninie. Tkaniny stosowane jako zbrojenie są dwukierunkowe, zapewniając dobrą wytrzymałość w kierunkach przędzy lub orientacji osiowej w rovingu ($0^{\circ}/90^{\circ}$) i ułatwiają szybkie wytwarzanie kompozytów. Wytrzymałość tkanin na rozciąganie jest do pewnego stopnia zagrożona, ponieważ włókna są karbowane, gdy przechodzą nad i pod sobą podczas procesu tkania. Pod obciążeniem rozciągającym włókna te mają tendencję do prostowania się, powodując naprężenia w systemie matrycy. W przypadku tkanin dwukierunkowych stosuje się kilka różnych rodzajów tkania. W splocie płóciennym, każda przędza wypełniająca (tj. przędza zorientowana pod kątem prostym do długości tkaniny) naprzemiennie przecina się pod każdą przędzą osnowy (przędza wzdłużna). Inne sploty, takie jak splot koszykowy, skośny i satynowy, umożliwiają przechodzenie przędzy lub niedoprzędu nad i pod wieloma włóknami osnowy (np. nad dwoma, pod dwoma). Przykładowe ułożenie włókien doskonale obrazuje grafika (**rys. 9**).





Rysunek 9. Ułożenie włókien w tkaninie [100].

W zależności od tego, jak poszczególne warstwy tkaniny zostaną względem siebie zorientowane, powstanie kompozyt o odpowiednich własnościach wytrzymałościowych i użytkowych. Wyniki symulacji jednoosiowego testu rozciągania zostały przedstawione na **rys. 10**. Widać, że odpowiedź mechaniczna tkanin różni się od siebie. Ponieważ splot prosty ma największą ilość karbowania ze względu na zwiększoną ilość punktów krzyżowych w porównaniu z innymi splotami odpowiedź mechaniczna jest zgodna w większym zakresie naprężeń w porównaniu z innymi rodzajami splotów. W splotach skośnych, koszyczkowych i satynowych występuje mniej punktów skrzyżowania, co skutkuje mniejszą karbowatością i mniejszymi naprężeniami.



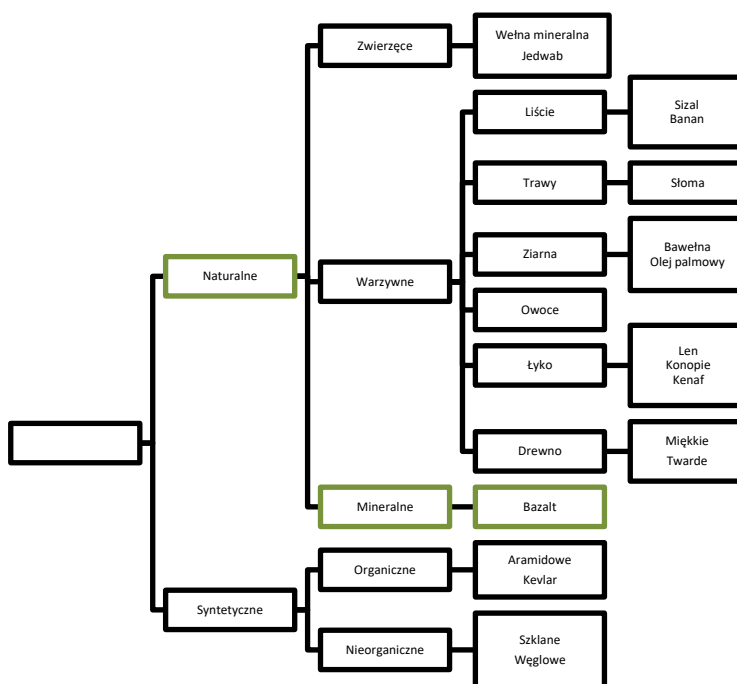
Rysunek 10. Wyniki symulacji jednoosiowego testu rozciągania [100].

Właściwości materiałów kompozytowych zależą od właściwości matrycy oraz wzmocnienia, względnej zawartości poszczególnych faz oraz od geometrii fazy rozproszonej – kształtu i wielkości cząstek, orientacji włókien. Kompozyty wykazują właściwości niemożliwe do osiągnięcia przez pojedynczy materiał wchodzący w jego skład, głównie ze względu na takie parametry rozpatrywane w odniesieniu do materiału osnowy, jak obniżona gęstość, wyższa wytrzymałość i sztywność, większa odporność na korozję, zwiększona odporność na pękanie, co powoduje, że są one co raz częściej wykorzystywane w przemyśle. Materiały kompozytowe powszechnie stosowane są w lotnictwie i kosmonautyce, motoryzacji, transporcie wodnym, budownictwie czy do produkcji sprzętu sportowego. W ciągu ostatnich kilkunastu lat zastosowanie włókien naturalnych jako wzmocnienia materiałów kompozytowych cieszy się coraz większym zainteresowaniem.

Ważną cechą materiałów poliuretanowych w porównaniu z innymi żywicami jest ich duża zdolność do chemicznego łączenia z włóknami. Wynika to z reaktywności funkcyjnych grup hydroksylowych zawartych w włóknach z grupą izocyjanianową żywicy PU, co polepsza przyczepność międzyfazową. Biorąc to pod uwagę, można łączyć liczne rodzaje włókien z różnymi polimerami wytwarzając szerokie spektrum



materiałów kompozytowych [101]. Klasyfikację włókien stosowanych w materiałach kompozytowych przedstawiono na rys. 11.



Rysunek 11. Klasyfikacja włókien [102].

Cevallos i Olivito [103] badali wpływ rodzaju włókna, geometrii tkaniny, właściwości fizycznych i mechanicznych tkanin oraz ułamka objętościowego włókien na naprężenie, rozciąganie i propagację pęknięć kompozytów cementowych (tj. naturalnej hydraulicznej zaprawy wapiennej jako osnowy) wzmocnionych lnem i sizalem. W szczególności podkreślili, że geometria tkaniny i udział objętościowy włókien mają największy wpływ na zachowanie przy rozciąganiu tych systemów kompozytowych.

Meredith i in. [104] badali przydatność włókna naturalnego w kompozytach do zastosowań konstrukcyjnych. W szczególności do produkcji kompozytów wykorzystano len tkany oraz włókno celulozowe regenerowane, wstępnie impregnowane żywicami epoksydowymi i określono ich właściwości statyczne i dynamiczne. Autorzy wykazali, że te kompozyty z włóknami naturalnymi mogą być wykorzystywane w zastosowaniach



konstrukcyjnych, ale konieczne są dodatkowe prace, aby zmaksymalizować ich właściwości.

Le Duigou i in. [105] przygotowali panele warstwowe w 100% ze źródeł biologicznych z matą lnianą/laminatami PLA i rdzeniem z balsy i porównali ich właściwości mechaniczne z tradycyjnymi warstwami poliestrowymi wzmocnionymi włóknem szklanym z tym samym rdzeniem. Wykazali, że właściwości mechaniczne paneli warstwowych w 100 % biologicznych są obiecujące, choć nieco niższe niż w przypadku tradycyjnych paneli.

3.3. Włókno bazaltowe

Bazalt jest naturalnym materiałem występującym w skałach wulkanicznych pochodzących z zastygłej lawy, o temperaturze topnienia od 1500°C do 1700°C [106,107]. Na jego stan silnie wpływa tempo temperatury procesu hartowania, który prowadzi do mniej lub bardziej całkowitej krystalizacji. Bazalt w 80% składa się z dwóch podstawowych minerałów: plagioklazów i piroksenu. Analizując skład chemiczny można zauważyć, że głównym składnikiem jest SiO₂ a drugim Al₂O₃ [106,108,109]. Ogólnie proces produkcji włókna bazaltowego jest podobny do produkcji włókna szklanego, ale przy mniejszym zużyciu energii i bez stosowania dodatków modyfikujących, co czyni je tańszym niż włókna szklane lub węglowe.

Rosnące zastosowanie włókna bazaltowego rodzi pytanie, czy włókno bazaltowe jest szkodliwe dla zdrowia? Nawet jeśli azbest i włókna bazaltowe mają podobny skład, to bazalt wydaje się być bezpieczny, ze względu na odmienną morfologię i właściwości powierzchni unika się jakichkolwiek skutków rakotwórczych lub toksycznych, które wykazuje azbest [110,111]. W szczególności Kogan i in. [110] badał przez okres 6 miesięcy szczury hodowane w środowisku zawierającym w powietrzu azbest i włókna bazaltowe. W przypadku włókien azbestowych w dawce 1,7 g kg⁻¹ (w odniesieniu do masy ciała szczura) jedna trzecia zwierząt zdechła, natomiast dawka 2,7 g kg⁻¹ spowodowała śmierć wszystkich szczurów. W przypadku włókna bazaltowego wszystkie zwierzęta przeżyły nawet przy dawce 10 g kg⁻¹. Podobne



badania przeprowadzili McConnell i in. [112] i doszli również do wniosku, że włókna bazaltowe nie stanowią zagrożenia dla ludzi.

Włókna bazaltowe mają kilka zalet, które czynią je dobrą alternatywą dla włókien szklanych. Porównanie właściwości mechanicznych włókien bazaltowych i szklanych zostało przedstawione w **tabeli 4**.

Tabela 4. Porównanie właściwości włókien szklanych i włókien bazaltowych [113].

	Włókno szklane	Włókno bazaltowe
Gęstość (g/cm ³)	2,56	2,80
Moduł sprężystości (GPa)	76	89
Wytrzymałość na rozciąganie (GPa)	1,4–2,5	2,8
Wydłużenie do złamania (%)	1,8-3,2	3,15
Moduł właściwy E (GPa na g/cm ³)	30	32
Specyficzna wytrzymałość na rozciąganie (GPa na g/cm ³)	0,5–1	1

Ponadto włókna bazaltowe są niepalne, charakteryzują się wysoką stabilnością chemiczną [109,114] oraz dobrą odpornością na warunki atmosferyczne, działanie zasad i kwasów. Mogą być stosowane od bardzo niskich temperatur (tj. około -200°C) do stosunkowo wysokich temperatur (tj. w zakresie 600-800 °C) [108,115–117]. Stabilność termiczna zależna jest od składu surowca oraz dużej ilości mikroporów, które uniemożliwiają konwekcję i promieniowanie ciepłe powietrza. Dzięki tym cechom tkaniny z włókien bazaltowych mogą znaleźć zastosowanie w materiałach termoizolacyjnych i pasywnej ochronie przeciwpożarowej [118–120].

Ze względu na powyższe zalety włókna bazaltowe zaczęto stosować jako zupełnie nowy materiał wzmacniający do betonu [121], polimerów [122], kompozytów, a także do hybrydowych laminatów kompozytowych [113,123]. Wysoką odporność laminatów bazaltowych narażonych zarówno na cykle sztucznego starzenia, jak i na środowisko zewnętrzne wykazali Alaimo i in. [124].



Materiały na bazie bazaltu można uznać za przyjazne dla środowiska, nawet jeśli obecna technologia produkcji ciągłych włókien bazaltowych jest bardzo podobna do tej stosowanej przy produkcji szkła elektronicznego. Bazalt jest materiałem ekologicznym i nadaje się do recyklingu. W oparciu o zalety włókna bazaltowego istnieją potencjalne zastosowania w produkcji kompozytów bazaltowo-epoksydowych, które są lekkie i mogą być stosowane w konstrukcjach nośnych, co jest, przydatne w ciężkim przemyśle samochodowym. Obecnie głównie kompozyty z włóknem węglowym są stosowane w przemyśle motoryzacyjnym ze względu na ich doskonałe właściwości mechaniczne. Jak stwierdzono powyżej, obiecujący charakter, niski koszt i efektywne właściwości włókien bazaltowych mogą uczynić bazalt potencjalnym kandydatem do wzmocnienia w kompozytach polimerowych, podobnie jak w kompozytach opartych na włóknach węglowych. Dostępnych jest kilka raportów, które donoszą o wprowadzeniu włókien bazaltowych z różnymi wzmocnieniami do laminatów kompozytowych.

Lopresto i in. [125] zbadali wytrzymałość na ściskanie, moduł Younga i zachowanie przy zginaniu tworzyw sztucznych lub polimerów wzmocnionych włóknem bazaltowym oraz porównali je z tworzywami sztucznymi wzmocnionymi włóknem szklanym i stwierdzili, że w tym zastosowaniu bazalt jest lepszy i może zastąpić szkło.

Carmisciano i in. [126] stwierdzili wyższy moduł sprężystości przy zginaniu i wyższą międzywarstwową wytrzymałość na ścinanie dla ich kompozytów wzmocnionych włóknem bazaltowym. Odkryli również, że wytworzony kompozyt ma podobne właściwości elektryczne jak kompozyty zawierający włókna ze szkła typu E. Jeśli chodzi o właściwości strukturalne włókna bazaltowego, dostępnych jest kilka raportów, które ukazują obiecujące właściwości materiału. Wcześniej bazalt był preferowanym materiałem (jako włókna) w przemyśle budowlanym i od dawna jest szeroko stosowany jako zewnętrzne lub wewnętrzne wzmocnienie materiałów betonowych [127] Ponadto bazalt może być również używany w innych zastosowaniach, takich jak zastosowania morskie [113], wyroby o wymaganej dużej odporności na uderzenia lub balistyczne [128].



Dorigato i Pegoretti [129] porównali wytrzymałość na rozciąganie i właściwości zmęczeniowe laminatów epoksydowych wzmocnionych tkaninami z bazaltu, włókna szklanego E i węglowego o tej samej gęstości powierzchniowej (tj. 200 g/m²). Wszystkie laminaty zostały przygotowane techniką worka próżniowego, dzięki czemu uzyskano objętościową zawartość włókien równą 63,5%, 56,3% i 61,3% odpowiednio dla epoksydów wmacnianych włóknami węglowymi, szklanymi lub bazaltowymi. Wyniki eksperymentalne wykazały, że laminaty z włókien bazaltowych wykazują moduły sprężystości i wartości wytrzymałości wyższe niż odpowiadające im laminaty wzmocnione włóknem szklanym, przy wartościach wytrzymałości na rozciąganie zbliżonych do laminatów na bazie włókien węglowych. Badanie zachowania zmęczeniowego wykazało wyższe parametry laminatów zbrojonych tkaninami bazaltowymi w porównaniu z odpowiadającymi im kompozytami z włókna szklanego, z lepszą zdolnością do znoszenia progresywnych uszkodzeń i nieco wyższymi właściwościami tłumiącymi.

He i in. [130] analizowali tryby uszkodzenia udarowego oraz właściwości mechaniczne po uderzeniu trzech kompozytów na bazie żywicy epoksydowej: tj. wzmocnionych włóknami szklanymi S-2, aramidowymi i bazaltowymi. W szczególności wszystkie jednokierunkowe laminaty wytworzono metodą formowania na gorąco, co pozwoliło uzyskać ten sam udział objętościowy włókien (tj. 60%). Uszkodzenie udarowe zostało wywołane przez młot Charpy'ego w przypadku próbek bez karbu, natomiast skutek uszkodzenia po uderzeniu był analizowany poprzez próby trzypunktowego zginania w kierunkach zarówno powierzchni uderzenia jak i powierzchni tylnej próbek. Wyniki badań wykazały, że pod wpływem uderzenia z małą prędkością, belki wzmocnione szkłem wykazują mutacyjną ewolucję uszkodzeń, podczas gdy w początkowej fazie uszkodzenia są podobne w belkach bazaltowych i szklanych. Na skutek wysokiej energii uderzenia laminat bazaltowy wykazywał postępujące uszkodzenie włókien na tylnej stronie i próbki pękały warstwa po warstwie. Belka ze wzmocnieniem aramidowym również wykazała postępującą ewolucję uszkodzeń. Zmniejszenie resztkowego modułu sprężystości jest nieco większe niż wytrzymałości, zwłaszcza w przypadku belki wzmocnionej włóknem aramidowym.



Rozbieżność pomiędzy redukcją właściwości zginania w kierunku powierzchni tylnej i powierzchni uderzanej była większa dla belki ze wzmocnieniem aramidowym niż w przypadku wzmocnienia włóknem szklanym lub/i bazaltowym, jednakże wszystkie te trzy kompozytowe belki wykazywały podobne zmiany właściwości przy zginaniu w funkcji energii uderzenia.

Kim [131] badał możliwość wykorzystania ciętych włókien bazaltowych w celu przygotowania termicznie stabilnych kompozytów przy użyciu dwuskładnikowego systemu żywic na bazie monomeru epoksydowego i benzoksazyny lub dwóch różnych systemów utwardzania żywicy epoksydowej typu Bisfenol F (tj. system utwardzania epoksydowo-aminowy i epoksydowo-bezwodnikowy).

Włókno bazaltowe zostało również użyte do wzmocnienia żywic epoksydowych na bazie biologicznej przez Espana i in. [132], którzy w szczególności zbadali wpływ różnych silanowych środków sprzęgających na właściwości mechaniczne laminatów kompozytowych wykonanych z komercyjnej, wzmocnionej włóknami żywicy epoksydowej, której struktura w 55% pochodzi z surowców pochodzenia roślinnego i tkanin bazaltowych.

Eslami-Farsani i in. [133] wytworzyli kompozyt z ciętego włókna bazaltowego i polipropylenu z dodatkiem nanoglinki. To podejście nie tylko poprawiło granicę plastyczności, ale także radykalnie poprawiło moduł sprężystości kompozytu. Bazalt jest bardziej przyjazny dla użytkownika dzięki swojej plastyczności oraz można wprowadzić go jako wzmocnienie w osnowie w różnych kształtach innych niż włókna. Możliwe są takie kształty, jak pręty, sztabki i tkaniny.

Włókna naturalne są zasobami odnawialnymi dostępnymi prawie na całym świecie. Wykorzystanie włókien naturalnych w przemyśle budowlanym może pomóc osiągnąć bardziej zrównoważone zużycie energii w produkcji materiałów budowlanych. Unia Europejska zdecydowała, że w perspektywie średnioterminowej zużycie surowców musi zostać zmniejszone o 30%, a produkcja odpadów w tym sektorze o 40%. Dlatego włókna naturalne stanowią opłacalny substytut jako zbrojenie betonu w celu zastąpienia drogiego, wysoce energochłonnego i nieodnawialnego zbrojenia ze stali [134].



4. PALNOŚĆ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH

Nieustannie wzrasta wykorzystanie materiałów kompozytowych, zwłaszcza w samochodach, samolotach, statkach kosmicznych, łodziach, infrastrukturze cywilnej, zastosowaniach związanych z energią wiatrową itp. [135–139]. Kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami stopniowo wypierają w niektórych dziedzinach kompozyty z osnową metalową i ceramiczną, co przypisuje się niskiej gęstości, wysokiej sztywności właściwej i wytrzymałości właściwej, dobrej wytrzymałości zmęczeniowej, doskonałej odporności na korozję, znakomitej izolacyjności termicznej i niskiej rozszerzalności cieplnej [139–141]. Stosowanie kompozytów ma też pewne wady: właściwości anizotropowe, słabą tolerancję na uszkodzenia udarowe i, także słabą odporność na ogień ze względu na naturalną palność matrycy polimerowej. Powoduje to ograniczenie w obszarach o wysokich wymaganiach przeciwpożarowych i mechanicznych [142–146].

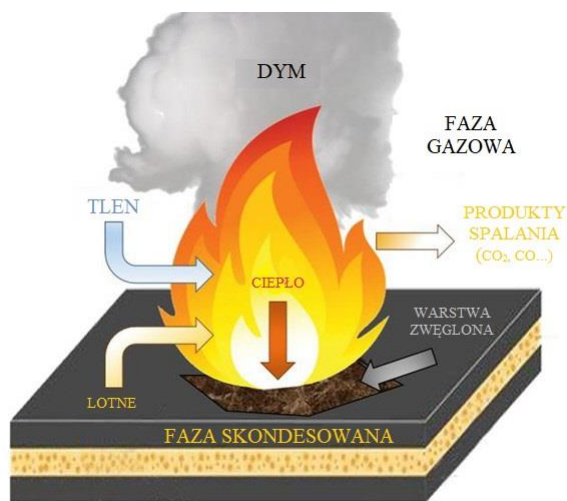
Polimery pełnią kluczową rolę spoiwa i środka ochronnego, spajając włókna, zapewniając równomierne rozłożenie obciążenia przez zbrojenie oraz chroniąc włókna przed wpływem warunków środowiskowych [147]. Polimery wykazują naturalną palność, a proces ich degradacji i spalania jest bardzo złożony. Polimery rozkładają się w niezbyt wysokiej temperaturze (zwykle około 300 – 400°C) wraz z wydzielaniem dużej ilości ciepła, toksycznym dymem i cząsteczkami sadzy, co może prowadzić do ostrych lub opóźnionych problemów zdrowotnych i spowodować śmierć [148,149]. W celu ograniczenia zagrożenia pożarowego w materiałach polimerowych stosuje się środki zmniejszające palność. W przypadku materiałów kompozytowych na proces spalania w dużej mierze wpływają procesy zaangażowane w rozkład termiczny matrycy polimerowej na lotne i palne związki chemiczne.

4.1. Charakterystyka rozkładu termicznego materiałów kompozytowych

Proces rozkładu termicznego materiałów kompozytowych wzmocnionych włóknami jest w dużej mierze regulowany przez rozkład matrycy polimerowej. Jak wiadomo, włókna organiczne (takie jak włókna aramidowe i polietylenowe) oraz włókna

naturalne (takie jak ramia i sizal) są palne i mogą rozkładać się podczas pożaru [150–152]. Włókna nieorganiczne takie jak włókno szklane (GF), włókno węglowe (CF) i włókno bazaltowe (BF) są niepalne. Temperatura mięknięcia włókna szklanego E wynosi około 850°C; CF może pozostać stabilne w nieobecności tlenu w zakresie temperatur większości pożarów, a BF wykazuje odporność ogniową do 650°C [153–155]. Włókna palne podtrzymują spalanie kompozytu, ponieważ uwolnione lotne substancje, ciepło i dym mogą przyczynić się do rozprzestrzeniania się ognia. W rzeczywistości udział zbrojenia włóknistego w spalaniu jest skomplikowany. Rodzaj, przewodność cieplna, orientacja, zawartość, rozmiar i długość włókien wpływają na zachowanie kompozytu podczas spalania [156–160].

Gdy kompozyt jest wystawiony na działanie odpowiednio dużego strumienia ciepła wypromieniowanego ze strefy płomienia, matryca polimerowa (zawierająca palne włókna) ulegnie najpierw rozkładowi termicznemu, a proces ten jest prawie taki sam jak w przypadku polimeru pierwotnego. Proces spalania został przedstawiony na **rys. 12**.



Rysunek 12. Proces spalania kompozytu [161].

Podczas rozkładu termicznego w kompozycie dochodzi do tworzenia się zwęgliny, zmiękczenia i degradacji matrycy, delaminacji między warstwami i pęknięć matrycy, spadku wytrzymałości i sztywności oraz rozczepienia włókien/matrycy [162]. Powierzchnia kompozytu wystawiona bezpośrednio na jednostronne nagrzewanie jest



pierwszym obszarem, który ulega zniszczeniu podczas pożaru. Następnie zachodzi przewodzenie ciepła i dyfuzja ciepła. Ich szybkość w głąb materiału jest znacznie wolniejsza niż w kierunku samych włókien ze względu na większą przewodność cieplną włókien niż matrycy polimerowej. W rezultacie powstaje gradient temperatury przez kompozyt i rozróżnia się trzy obszary:

- w kierunku wzdłużnej grubości, a mianowicie pierwszy obszar gorącej powierzchni,
- obszar rozkładu poniżej pierwszego obszaru,
- obszar tylnej powierzchni.

Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji w ogniu, osnowa w gorącej powierzchni pierwszego obszaru może zmięknąć, gdy temperatura osiągnie temperaturę zeszklenia (T_g). W tym czasie pozycje włókien zaczynają się ujawniać i kompozyt zaczyna tracić swoją wytrzymałość. Następuje stopniowe przewodzenie ciepła w głąb kompozytu. Gdy temperatura osiągnie temperaturę rozkładu termicznego, dochodzi do pęknięć w matrycy żywicznej. Matryca otaczająca włókna zaczyna tracić swoją objętość i włókna stają się bardziej widoczne, co powoduje dalszy spadek właściwości mechanicznych kompozytu. W tym przypadku reaktywne lotne substancje w obszarze rozkładu oraz odparowana woda w obszarze najbliższym tylnej powierzchni kompozytu przepływają przez warstwę zwęgloną w kierunku gorącej powierzchni. Podczas tego procesu część z nich może zostać uwięziona ze względu na niską przepuszczalność gazów w kompozycie, co prowadzi do zwiększenia ciśnienia wewnętrznego i ekspansji kompozytu. W związku z tym dochodzi do pęknięć delaminacyjnych pomiędzy warstwami i porami wypełnionymi gazem, co skutkuje szybkim pełzaniem, wyboczeniem, zapadnięciem się lub innym uszkodzeniem kompozytu [153,162–164]. Reakcja rozkładu trwa do momentu, gdy osnowa w tylnej części kompozytu ulegnie całkowitej degradacji do postaci lotnych substancji, dymu i zwęglenia. Włókno/matryca rozwarstwiają się i kompozyt ulega całkowitemu zniszczeniu. Na tym etapie proces rozkładu ustaje, chyba że temperatura jest wystarczająco wysoka, aby wywołać reakcje pirolizy pomiędzy włóknami i zwęgleniem.

W przeciwieństwie do skutków spalania czystych polimerów, w przypadku kompozytów w gęstym dymie oprócz toksycznej mieszaniny gazów spalinowych,



cząstek sadzy i ciepła znajdują się bardzo małe fragmenty włókien, które mogą gromadzić się w układzie oddechowym, powodując problemy zdrowotne [165–168]. Ponadto właściwości ognioodporne kompozytów mają krytyczne znaczenie dla materiałów stosowanych w konstrukcjach nośnych, ponieważ utrata właściwości mechanicznych kompozytów w czasie pożaru może poważnie zagrozić integralności konstrukcji, dlatego tak istotne jest zwiększenie odporności ogniowej kompozytów i ich materiałów.

4.2. Poprawa ognioodporności- modyfikacje materiałów kompozytowych

Ingerencja w przebieg spalania materiału polimerowego jest możliwa na każdym etapie. Polega ona na wprowadzeniu dodatków, tzw. antypirenów, które mają za zadanie opóźnić proces spalania lub w optymalnym przypadku- zgasić powstałe źródło płomieni. Wybór odpowiedniego antypirenu dla konkretnego tworzywa jest ograniczony. Dodatki różnią się lotnością, czyli łatwością przechodzenia w stan gazowy, oraz cechują się różną temperaturą rozkładu. Każda substancja wprowadzona do poliuretanów wpływa na jego właściwości, w tym także na przebieg spalania. Dobór odpowiedniego środka zmniejszającego palność wymaga wiedzy z zakresu fizyki i chemii spalania, jak również znajomości i dostępności metod badania palności na podstawie obowiązujących norm. Nie można także pominąć oczekiwań użytkownika oraz ceny.

Środki zmniejszające palność można podzielić na dwie kategorie:

- Dodatkowe środki zmniejszające palność: na ogół wprowadzane w trakcie procesu przetwarzania, które nie reagują na tym etapie z polimerem, lecz dopiero w podwyższonej temperaturze. Są to zwykle wypełniacze mineralne, hybrydy lub związki organiczne, które mogą zawierać makrocząsteczki:

- Reaktywne środki zmniejszające palność: w odróżnieniu od dodatków opóźniających palenie, zazwyczaj wprowadza się je do polimeru podczas syntezy (jak monomery albo polimery wyjściowe), lub w procesie po reakcji polimeryzacji (na przykład poprzez

szczepienie chemiczne). Takie środki zmniejszające palność są zintegrowane w łańcuchach polimerowych [169].

Wiele badań potwierdza, iż rozpad organicznych związków fosforu promuje proces powstawania popiołu. Zwiększona zawartość fosforu w pozostałości stałej po próbach palności, świadczy o tym, że pierwiastek ten bierze aktywny udział w procesie tworzenia popiołu. Przykładem może być zastosowanie fosforanów przy uniepalnianiu poli(akrylonitrylu). W trakcie rozkładu antypirenu na bazie związków fosforu powstają kwasowe centra aktywne, które promują reakcję powstawania cyklicznych ugrupowań. Otrzymane pierścienie wykazują wyższą odporność termiczną, co przekłada się na obniżenie palności tworzywa [170].

Idealny środek zmniejszający palność powinien być:

- odporny na działanie płomieni;
- stabilny termicznie w temperaturach obróbki;
- kompatybilny z spoiwem materiałów poliuretanowych;
- zachowywać lub poprawiać właściwości mechaniczne PU;
- bezpieczny dla zdrowia;
- opłacalny ekonomicznie [171].

Najpopularniejszą i najprostszą metodą zmniejszenia palności kompozytów jest bezpośrednio wprowadzanie dodatków uniepalniających do matrycy polimerowej, jednak istnieje ograniczenie obciążenia kompozytu włóknami wzmacniającymi i dodatkami uniepalniającymi. Wbudowane dodatki uniepalniające mogą zmniejszyć stabilność termiczną - początkową temperaturę rozkładu ($T_{5\%}$) a nawet T_{max} , chociaż zwiększoną pozostałość można uzyskać w wyższej temperaturze. Niektóre dodatki uniepalniające w postaci włókien mogą również zwiększać lepkość i skracać czas żelowania stopionego polimeru, co utrudnia przetwarzanie. Co więcej, większość dodatków w fazie stałej może być filtrowana przez warstwy wzmacniające podczas formowania z przetłoczeniem żywicy, co skutkuje niejednorodnymi właściwościami kompozytów [172–174]. Reaktywne dodatki wprowadzane są podczas chemicznej i strukturalnej modyfikacji polimerów w celu zmniejszenia ich palności, która pozwala uniknąć wyżej wymienionych problemów z jednorodnością materiału i jest korzystna



w odniesieniu do niektórych właściwości polimerów. Może to jednak zmienić proces utwardzania i właściwości fizyczne polimeru, a także ma negatywny wpływ na proces formowania kompozytu [175]. Mechanizm zmniejszania palności materiałów kompozytowych poprzez wprowadzanie włókien był badany w kilku pracach [150,176,177]. W przypadku kompozytów termoutwardzalnych wzmocnianych włóknami najczęściej stosowaną matrycą jest żywica epoksydowa, a pochodne 10-tlenku-9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu (DOPO), związki azotowo-fosforowe oraz nanocząstki organiczne/nieorganiczne często stosowane są w celu zwiększenia ognioodporności kompozytów. DOPO i jego pochodne mają dobrą dyspersję w żywicy epoksydowej i mogą znacznie poprawić ognioodporność przy zawartości fosforu na poziomie 2–3% wag. [177,178]. Wartość T_g dla otrzymanych kompozytów zmniejszyła się w różnym stopniu co przypisywano zmniejszeniu efektywnej liczby punktów sieciowania, głównie ze względu na modyfikację polegającą na zastąpieniu części żywicy epoksydowej środkiem uniepalniającym.

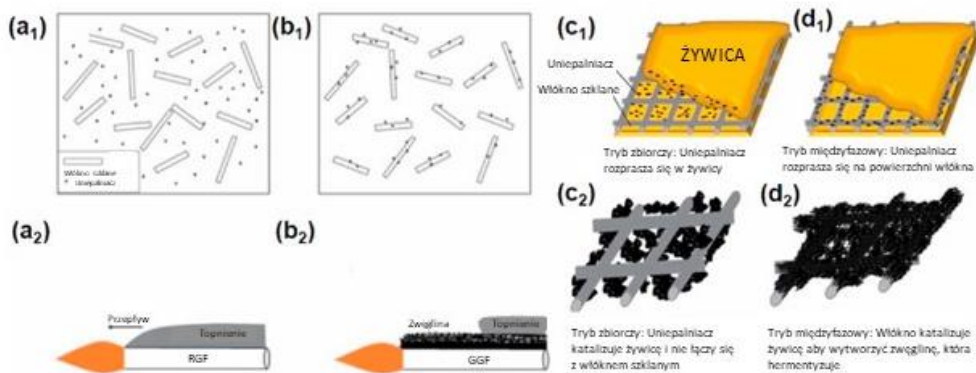
Jak wiadomo produkty rozkładu mogą służyć jako paliwo i podtrzymywać spalanie kompozytów, a obniżenie właściwości mechanicznych kompozytów następuje w temperaturze zeszklenia, która zależy głównie od chemicznego charakteru polimerów i od stopnia ich usieciowania. W przypadku wielu żywic termoutwardzalnych stosowanych w kompozytach poprawa stabilności termicznej i ognioodporności następuje poprzez zwiększenie zawartości związków aromatycznych w matrycy polimerowej. Przypisuje się to izolacyjnej warstwie wierzchniej uzyskanej podczas rozkładu struktury aromatycznej, która może spowolnić przewodzenie ciepła do kompozytu i zmniejszyć emisję palnych gazów.

Pomiędzy matrycą polimerową, a wzmocnieniem jest obszar styku, gdzie warto zwrócić uwagę, że spalanie żywicy międzyfazowej jest intensywniejsze ze względu na „efekt przesiąkania”. Stopiony polimer zwilża i rozprzestrzenia się na powierzchni włókien w temperaturze spalania, co prowadzi do szybkiego i ukierunkowanego przepływu stopionego polimeru wzdłuż powierzchni włókien do strefy pożaru. Zjawisko to przyspiesza dopływ paliwa i zwiększa spalanie, szczególnie w przypadku kompozytów termoplastycznych wzmocnionych włóknem. Dlatego szybkości spalania



w matrycy żywicy i obszarach międzyfazowych są bardzo różne. Odpowiednio w celu rozwiązania powyższego problemu zaproponowano międzyfazową modyfikację włókien, zmniejszając palność metodami fizycznymi lub chemicznymi. Metoda może poprawić ognioodporność bez zmiany techniki obróbki lub formowania kompozytów i zachować ich właściwości mechaniczne [172,179]. Podejście to jest szczególnie atrakcyjne dla kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi i organicznymi, ponieważ takie włókna są łatwo funkcjonalizowane lub zawierają uniepalniacz w matrycy. W przypadku kompozytu zawierającego włókna modyfikowane środkiem zmniejszającym palność w fazie gazowej nie ma różnicy, jeśli chodzi o mechanizm uniepalniania, jednakże włókna jako nośniki uniepalniaczy mogą powodować znacznie wyższe stężenie środków zmniejszających palność w obszarach międzyfazowych niż w matrycy, zwiększoną chropowatość powierzchni i zmniejszoną energię powierzchniową w porównaniu z włóknami kontrolnymi. W tym przypadku środek zmniejszający palność może reagować z matrycą na włóknach, tworząc zwęglenie rosnące wzdłuż włókien w temperaturze spalania, tworząc większą chropowatość i obojętną powierzchnię włókien. Jak pokazano na **rys. 13 (a i b)**, otrzymane pozostałości zawierające włókna i zwęglenia mogą skutecznie blokować adsorpcję, zwilżanie, rozprzestrzenianie się i płynięcie stopionego polimeru w obszarach międzyfazowych, co może osłabić, a nawet wyeliminować działanie przesiąkające i znacznie poprawić uniepalnienie kompozytu [180–182]. W przeciwieństwie do tworzyw termoplastycznych, większość materiałów termoutwardzalnych nie ma właściwości przesiąkających podczas spalania. Z tego powodu wytworzone zwęglenie może rosnąć wraz z włóknami, szczególnie w przypadku uniepalniaczy zawierających fosfor, tworząc doskonałą osłonę włókien. Jak pokazano na **rys. 13 (c i d)**, wysokiej jakości osłona składająca się z bardzo wytrzymałego szkieletu (włókien) i gęstych wypełnień (węgli) może blokować ciepło, tlen i zdegradowane substancje lotne [172,179,183–185]. Ilość zwęgliny wymaganej do zintegrowania włókien jest ona znacznie mniejsza niż w przypadku niezależnej zwartej powłoki ochronnej. Co ważniejsze, utworzona osłona ma pewną wytrzymałość ze względu na integrację włókien i zwęgleń.





Rysunek 13. Rozkład (a, c) objętościowy i (b, d) międzyfazowy środków zmniejszających palność (a1, b1, c1 i d1) oraz sposoby ognioudporności (a2, b2, c2 i d2) dla kompozytów termoplastycznych wzmocnianych włóknami (a i b) [181]termoutwardzalnych (c i d) [179].

PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ

Uzupełniający opis stanu wiedzy wykazuje że opracowanie materiałów poliuretanowych uzyskiwanych z użyciem polioli otrzymywanych przez upłynnianie biomasy drzewnej oraz obniżania palności kompozytów poliuretanowych poprzez matę bazaltową jest działaniem słusznym i potrzebnym. Zapotrzebowanie na innowacyjne materiały jest bardzo duże, a panujące trendy i regulacje prawne ukierunkowują działania producentów na wykorzystaniu surowców odnawialnych. Poliole to rodzina związków chemicznych, które mogą być pozyskiwane z biomasy. Różnorodność biomasy zapewnia dużą ilość wysoko funkcjonalnych monomerów, oligomerów lub polimerów. W zależności od modyfikacji chemicznych można otrzymać liczne poliole o dużym zakresie wartości liczby hydroksylowej. Chociaż w literaturze opisywane są głównie badania dotyczące spienionych materiałów poliuretanowych, poliole te mogą być stosowane do różnych rodzajów poliuretanów. Rozwój ten jest możliwy dzięki wszechstronności funkcjonalności biomasy, która umożliwia dostęp do niemal wszystkich typów reakcji. Silny rozwój i postęp w zakresie biopolioli stanowi alternatywę dla konwencjonalnych surowców petrochemicznych. Dodatkowo wzrost świadomości ekologicznej, globalne ocieplenie i ochrona przyrody przyciągnęły uwagę do badań także nad właściwościami włókien naturalnych. Proces ten zaowocował rozszerzeniem wykorzystania włókien naturalnych i zastąpieniem przez nie włókien syntetycznych w różnych zastosowaniach głównie w budownictwie, a także w przemyśle motoryzacyjnym i innych. Wiele badań potwierdziło, że wytwarzanie biodegradowalnych kompozytów poprzez dodanie naturalnych włókien do syntetycznych matryc polimerowych może powodować mniej szkodliwy wpływ na środowisko niż materiały na bazie ropy naftowej. Ponadto syntetyczne tworzywa sztuczne zwiększają zależność od produktów na bazie ropy naftowej. Przykładem przyjaznych dla środowiska materiałów są włókna bazaltowe. Nie jest to nowy materiał, ale jego nowe zastosowania są z pewnością innowacyjne w wielu dziedzinach przemysłu i gospodarki, dzięki ich korzystnym właściwościom mechanicznym, chemicznym i termicznym. W związku z tym włókno bazaltowe zyskało większą uwagę jako materiał



wzmacniający, szczególnie w porównaniu z tradycyjnymi włóknami szklanymi. Dodatkową zaletę wyróżniającą włókno bazaltowe jest jego bezpieczeństwo przeciwpożarowe i ognioodporność co zostało wykorzystane podczas badań w biokompozytach.

CEL I ZAKRES PRACY

Podjęte badania, będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, miały na celu opracowanie nowych materiałów poliuretanowych o zmniejszonej palności z udziałem biomasy ligninocelulozowej.

Przeprowadzona analiza literatury umożliwia wyodrębnienia w planie pracy trzech głównych etapów, które przedstawiono w **tabeli 5**.

Tabela 5. Metodyka prowadzonych badań.

Etap I- Synteza biopolioli w procesie upłynniania biomasy ligninocelulozowej pochodzenia drzewnego

Zrealizowano następujące zadania:

- Wykonano syntezy biopolioli z biomasy drewna miękkiego i twardego wykorzystując trzy rodzaje rozpuszczalnika i trzy temperatury procesu upłynniania.
- Ustalono optymalne warunki procesu upłynniania.
- Potwierdzono strukturę chemiczną przy użyciu techniki FTIR i NMR.
- Zbadano właściwości reologiczne otrzymanych biopolioli.

Etap II- Opracowanie żywic poliuretanowych z wykorzystaniem biopolioli

Zrealizowano następujące zadania:

- Wykonano syntezy żywic poliuretanowych przy różnym stosunku molowym [NCO]/[OH] z wykorzystaniem otrzymanych biopolioli .
- Zbadano wpływ stosunku molowego [NCO]/[OH] i rodzaju biopoliolu na strukturę, właściwości mechaniczne i termiczne żywic poliuretanowych

Etap III- Opracowanie biokompozytów poliuretanowych o zmniejszonej palności

Zrealizowano następujące zadania:

- Wykonano syntezy biokompozytów z wykorzystaniem maty bazaltowej o dwóch różnych splotach i uniepalniacza Roflam P.
 - Zbadano wpływ maty bazaltowej i uniepalniacza na właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych biokompozytów.
 - Przeprowadzono starzenie termiczne i starzenie UV otrzymanych biokompozytów.
 - Zbadano palność biokompozytów przy użyciu kalorymetru stożkowego.
 - Określono morfologię fazową biokompozytów.
-



CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

A. Otrzymanie biopolioli w procesie upłynniania biomasy ligninocelulozowej oraz ich charakterystyka

5. SUROWCE ORAZ METODYKA BADAWCZA

5.1. Surowce wykorzystane do syntezy biopoliolu

Do otrzymania biopolioli wykorzystano biomasę ligninocelulozową w postaci trocin z drewna miękkiego olchowego i twardego dębowego otrzymane z stolarni STOLMAR ul. Górna 37 Pępowo, które następnie zmielono na cząstki o wielkości od 60 do 750 μm .

Skład biomasy przedstawiono w **tabeli 6**. Jako rozpuszczalnik w procesie upłynniania zastosowano glicerynę ($L_{\text{OH}} = 1104 \text{ mg KOH/g}$, $\text{H}_2\text{O} < 0,5\%$) pochodzącą z Bio-Chem Sp. z o.o i poli(tlenek etylenu) (PEG400) ($L_{\text{OH}} = 314 \text{ mg KOH/g}$, w tym $\text{H}_2\text{O} < 0,3\%$) z POCH S.A. Proces upłynniania katalizowano 95% wodnym roztworem kwasu siarkowego (VI) zakupionym z Avantor Performance Materials Poland SA, oraz zobojętniono wodorotlenkiem potasu z POCH S.A.

Tabela 6. Skład biomasy drzewnej [32].

	Skład biomasy drzewnej [%]	
	Trociny olchowe	Trociny dębowe
celuloza	40-44	43-47
lignina	25-31	16-24
hemiceluloza	25-29	25-35
ekstrakty	1-5	2-8

5.2. Synteza biopoliolu

W szklanym reaktorze o pojemności 500 ml wyposażonym w chłodnicę zwrotną i odbieralnik ogrzewanym konwencjonalnie w płaszczu grzejnym umieszczono glicerynę lub glikol polietylenowy lub mieszaninę rozpuszczalników (50:50 % wag.) w ilości 400g oraz trociny olchowe lub dębowe w ilości 10% wag. Całość mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego i podgrzano do temperatury około 50°C, po czym



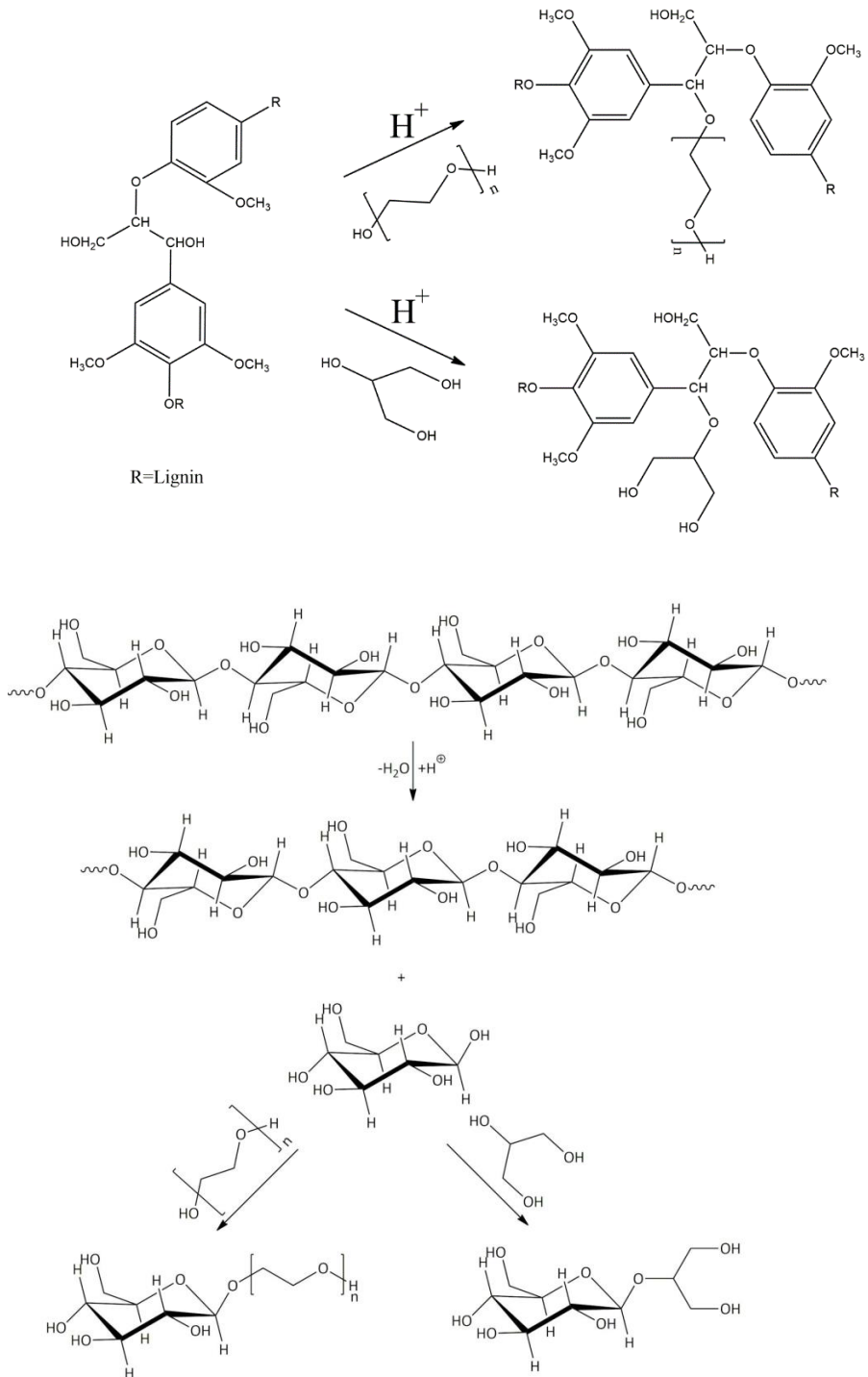
dodano 3% wag. kwasu siarkowego. Następnie ogrzewano całość do wybranej temperatury 120, 150 lub 170°C. Proces prowadzono przez 6 godzin, a czas liczono od momentu uzyskania zadanej temperatury. Otrzymany produkt zobojętniono 67% roztworem wodnym wodorotlenku potasu do otrzymania obojętnego pH. Podczas procesu upłynniania pobierano co godzinę próbkę w celu analizy jej właściwości oraz określenia postępu reakcji. Dla biopolioli otrzymanych z trocin olchowych przyjęto oznaczenie „A” z tłumaczenia angielskiego (alder) natomiast trociny dębowe to „O” (oak). Glicerynę oznaczono jako „G”, poli(tlenek etylenu) „P”, a ich mieszanina to „GP”. Dla przykładu biopoliol syntezowany z trocin dębowych i mieszaniny rozpuszczalników ma oznaczenie OGP i kolejne oznaczenia są analogiczne. W celu łatwiejszego zrozumienia oznaczeń otrzymanych próbek skróty nazw zestawiono w **tabeli 7**. Oznaczenia 120, 150 i 170 to temperatury prowadzonego procesu upłynniania.

Tabela 7. Wyjaśnienie skrótów stosowanych do opisu próbek.

Nazwa próbki	Biomasa	Rozpuszczalnik
AG		gliceryna
AGP	trociny olchy	gliceryna: poli(tlenek etylenu)
AP		poli(tlenek etylenu)
OG		gliceryna
OGP	trociny dębu	gliceryna: poli(tlenek etylenu)
OP		poli(tlenek etylenu)

Początkowy etap upłynniania biomasy drzewnej, składającej się głównie z celulozy, ligniny i hemicelulozy, przebiegał zgodnie z zaproponowanym schematem reakcji na **rys. 14** [186,187]. Potencjalną reakcję włączenia środka upłynniającego do makrocząsteczki ligniny na kolejnych etapach procesu przedstawiono na **rys. 15**, na przykładzie ligniny i PEG jako środka upłynniającego [187].





Rysunek 14. Proponowany przebieg głównej reakcji zachodzącej w wyniku upłynienia biomasy [186].

C_{KOH} - stężenie roztworu wodorotlenku potasu [M],

V_{KOH1} , V_{KOH2} - objętość roztworu KOH zużytego do zmiareczkowania próbki oraz ślepej próby [ml],

m_p - masa próbki [g].

Konwersja biomasy

W celu oznaczenia konwersji biomasy próbki biopoliolu o masie 1 g rozcieńczono w 20 ml metanolu. Następnie mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 1 godzinę. Całość przefiltrowano pod obniżonym ciśnieniem. Pozostały osad przemyto metanolem. Próbki suszono w temperaturze 100°C do uzyskania stałej wagi. Stopień konwersji obliczono wg wzoru (2):

$$C \% = 100 \cdot \frac{\left(\frac{m_1 - m_2}{m_3}\right) \cdot m_4 \cdot 100}{m_5} \quad (2)$$

gdzie:

C% - stopień konwersji biomasy [%],

m_1 – masa sączka z biomasą [g],

m_2 - masa sączka [g],

m_3 - masa próbki użytej do badania [g],

m_4 - masa całego uzyskanego biopoliolu [g],

m_5 - masa biomasy użytej do upłynnienia [g].

Właściwości reologiczne

Właściwości reologiczne otrzymanych materiałów zbadano z wykorzystaniem reometru typu R/S-CPS+ (Brookfield). Otrzymane wyniki analizowano z wykorzystaniem oprogramowania Rheo3000.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonano techniką ATR przy użyciu spektrometru FTIR Nicolet 8700, firmy ThermoElectron Corporation (USA),



z przystawką Gold-State II. Widma rejestrowano w trybie odbiciowym w zakresie liczb falowych 4000-500 cm^{-1} , z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

Zawartość wody

Zawartość wody w biopoliolach oceniono za pomocą miareczkowania Karla-Fischera. Próbki rozcieńczono metanolem i miareczkowano odczynnikiem Fischera. Odczynnik KF użyty do pomiarów wolumetrycznych NIST zawierał metanolowy roztwór imidazolu i dwutlenku siarki jako zasadę organiczną.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Analizę NMR ^{13}C i ^1H przeprowadzono w celu określenia struktury biopolioli. Widma NMR zarejestrowano na spektrometrze Varian Gemini 500 MHz. Przesunięcia chemiczne podano w ppm w stosunku do pików reszkowego rozpuszczalnika DMSO- d_6 = 2,49 ppm dla ^1H , 39,5 ppm dla ^{13}C .

6. WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA

6.1. Liczba hydroksylowa i konwersja biomasy

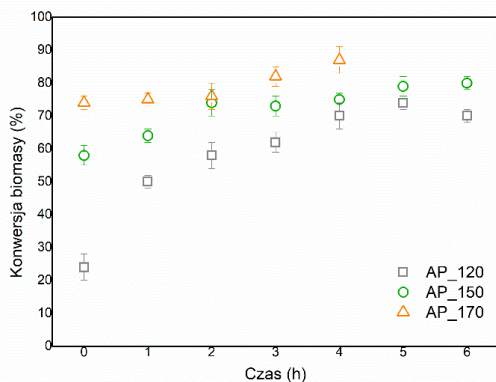
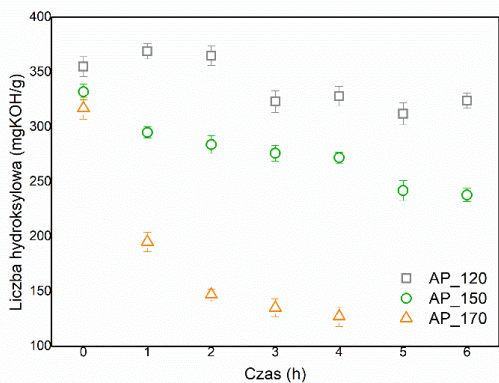
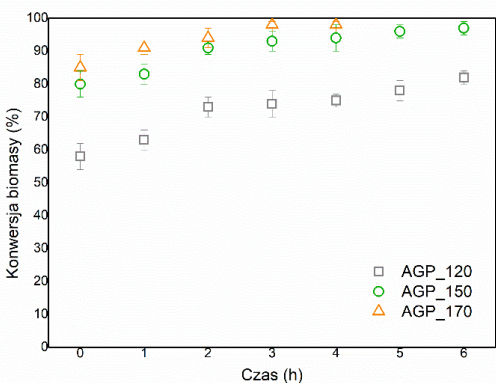
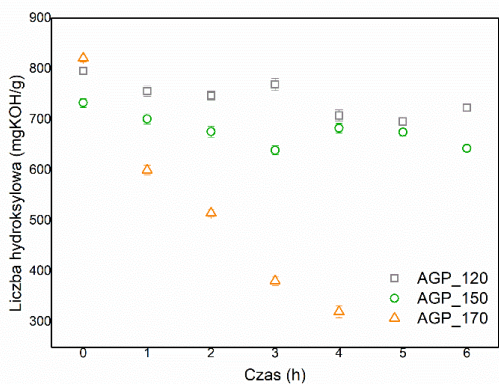
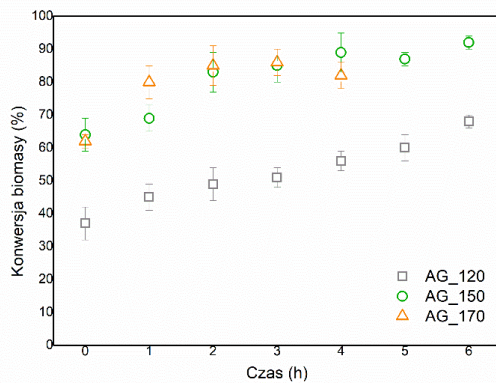
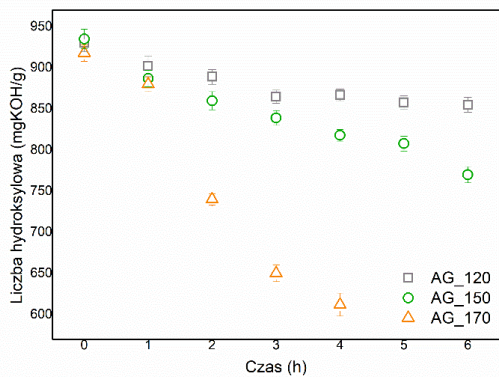
6.1.1. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy

Warunki upłynniania, takie jak temperatura, czas, rodzaj rozpuszczalnika mają duży wpływ zarówno na proces upłynniania jaki i właściwości biopoliolu. Wyższa temperatura sprzyja degradacji ligniny, celulozy i hemicelulozy. Wpływ temperatury na zmiany liczby hydroksylowej oraz stopnia konwersji biomasy w czasie prowadzenia reakcji upłynniania dla różnych rozpuszczalników przedstawiono na **rys. 16 i 17**. Wraz ze wzrostem czasu reakcji we wszystkich przypadkach obserwuje się spadek liczby hydroksylowej oraz wzrost stopnia konwersji biomasy. Spadek liczby hydroksylowej może być spowodowany reakcjami odwodornienia/ kondensacji rozpuszczalników i/lub reakcji utlenienia termicznego, które zachodzą między składnikami upłynniającymi (tj. rozpuszczalnik upłynniania i składniki biomasy lignocelulozowej) [116, 117]. Proces upłynniania prowadzony w temperaturze 170°C spowodował w przypadku każdej próbki wyraźny spadek wartości liczby hydroksylowej w czasie trwania procesu. Biopoliolie otrzymane w tej temperaturze charakteryzowały się dużą lepkością, co spowodowało skrócenie procesu upłynniania do 4 godzin, ale także niekorzystny wpływ na ich właściwości przetwórcze. Zwiększenie temperatury reakcji wzmacnia procesy estryfikacji, transestryfikacji i eteryfikacji co powoduje powstanie końcowego produktu o wyższej lepkości. Ponadto wraz z wzrostem temperatury zwiększa się odparowanie lotnych związków i przyczynia się to do wzrostu lepkości [118, 119]. Zmiana wartości liczby hydroksylowej zaledwie o 30-70 mgKOH/g dla procesu upłynniania w temperaturze 120°C świadczy o minimalnym zajściu reakcji, co wpływa także na niejednorodność otrzymanego produktu. Optymalną temperaturą upłynniania jest 150°C, co potwierdzają wartości liczby hydroksylowej oraz współczynnik konwersji biomasy. Współczynnik konwersji biomasy dla rozpuszczalnika poli(glikol etylenowy)/gliceryna wzrósł do 97%, a liczba hydroksylowa wyniosła 643 mgKOH/g. Wysoki współczynnik konwersji biomasy w temperaturze 150°C oznacza, iż upłynniono nie tylko polisacharydy takie jak hemiceluloza i amorficzna celuloza, ale także ligninę

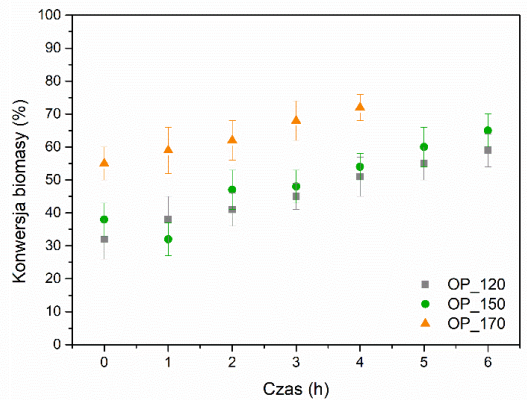
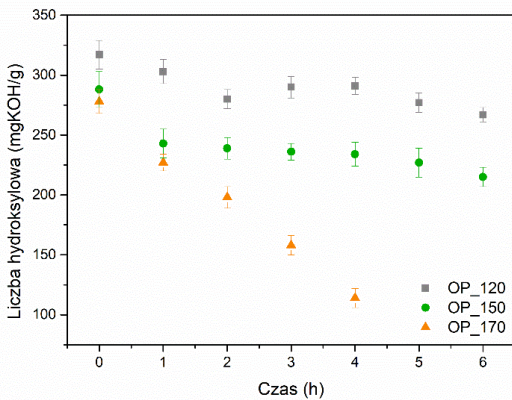
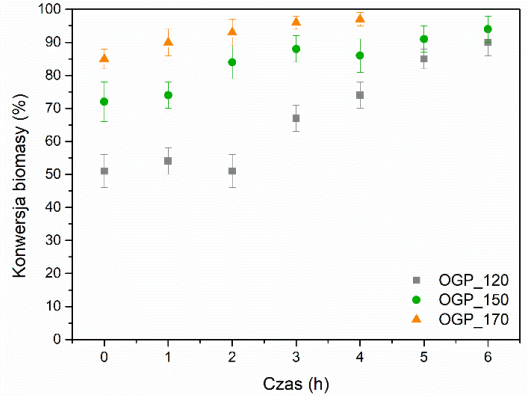
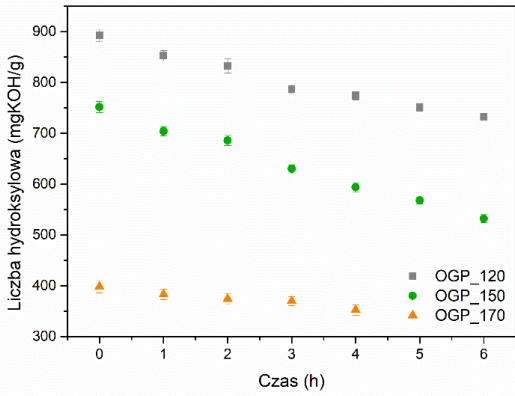
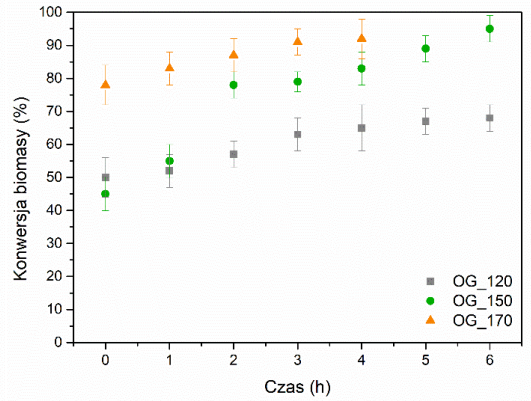
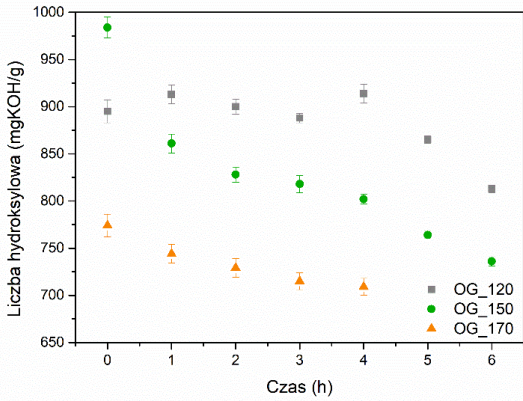


[191]. W literaturze opisane jest upłynnianie ligniny przez glikole powstające w reakcji kondensacji z hydroksyfenolami z wytworzeniem alifatycznych hydroksylowych grup funkcyjnych [64]. Badania nad upłynnianiem akacji tajwańskiej i jodły chińskiej [71], cedru [72], *karamatsu*, *akamatsu*, sosny czerwonej, sosny *radiata*, *udaikanba*, *buna and mizunara* [65] i czarnej topoli [63] wykazały, że konwersja biomasy wynosiła 80-98% w zależności od użytego rozpuszczalnika i czasu prowadzonego procesu. Pierwszorzędną rolę w procesie upłynnia biomasy pełnią rozpuszczalniki. W pracy użyto dwóch rozpuszczalników w równym stosunku wagowym. Zawartość rozpuszczalnika w masie biopoliolu wynosiła 90%, zatem wartości liczby hydroksylowej w poszczególnych przypadkach związane są z rodzajem rozpuszczalnika. Dla próbki zawierającej 100% wag. gliceryny (AG) obserwuje się największy spadek liczby hydroksylowej wraz z wzrostem temperatury reakcji.



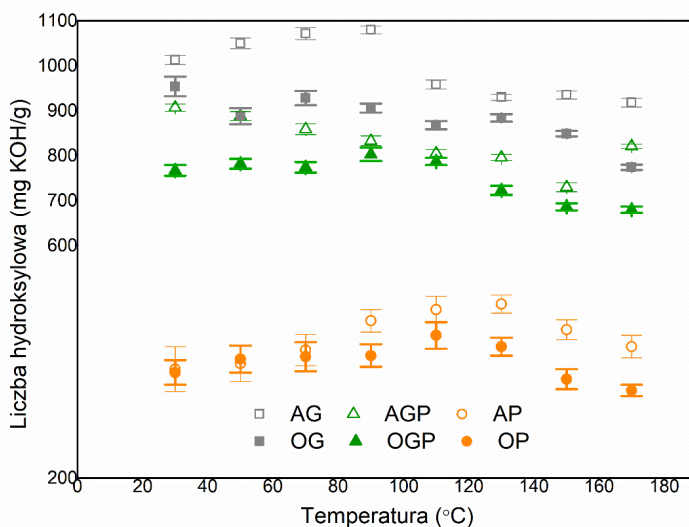


Rysunek 16. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową i stopień konwersji dla procesu upłyniania drewna olchowego w temperaturze 120, 150 i 170°C.



Rysunek 17. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową i stopień konwersji dla procesu upłynniania drewna dębowego w temperaturze 120, 150 i 170°C.

6.1.2. Wpływ temperatury reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy

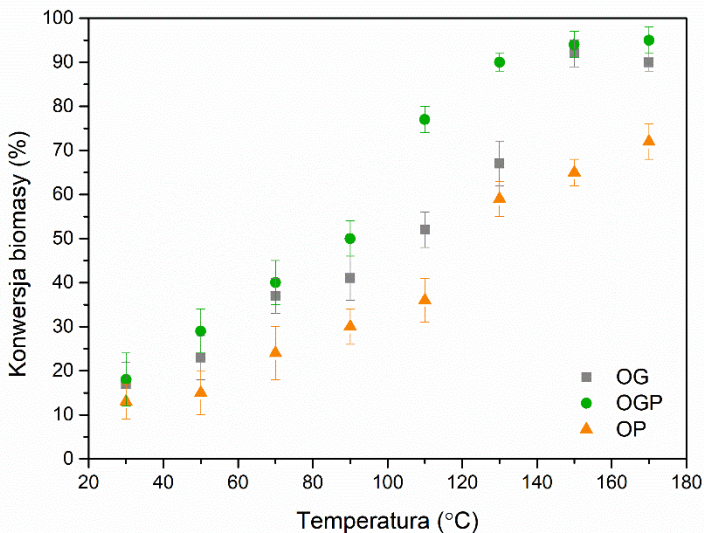
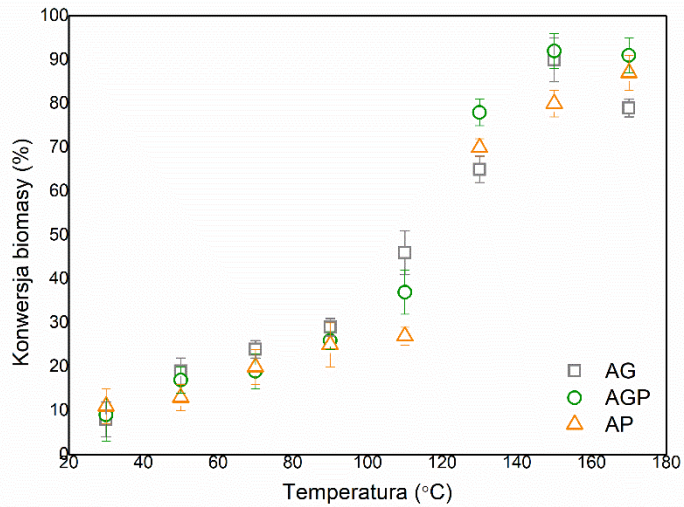


Rysunek 18. Zależność liczby hydroksylowej od temperatury w trakcie procesu upłynniania drewna olchowego i dębowego z użyciem różnych rozpuszczalników.

Na rys. 18 przedstawiono zależność liczby hydroksylowej od temperatury w trakcie procesu upłynniania biomasy z drewna olchowego lub dębowego dla różnych rozpuszczalników. W każdym przypadku biopoliole pochodzące z upłynniania biomasy z drewna olchowego wykazują wyższe wartości liczby hydroksylowej w porównaniu do biomasy z drzewa dębowego. Wynikać może to z składu biomasy drzewnej. Drewno olchowe zawiera 40-44% celulozy, 25-31% ligniny, 25-29% hemicelulozy i 1-5% ekstrakty. Drewno dębowe zawiera około 43-47% celulozy, 16- 24% ligniny, 25-35% hemiceluloz i 2-8% substancji ekstrakcyjnych. [192]. Podczas reakcji upłynniania każdy składnik ligninocelulozowy rozkłada się na mniejsze reaktywne związki. Celuloza hydrolizowana jest do glukozydów, lewulnianów i aldehydów co przedstawia schematycznie proponowana reakcja na rys. 14 [193]. W pracy zastosowano dwa rodzaje rozpuszczalników, których zawartość w biopoliolu wynosiła 90%, zatem wartości liczby hydroksylowej uwarunkowane są rodzajem stosowanego



rozpuszczalnika. Dla biopolioli AP i OP liczba hydroksylowa jest dużo niższa w porównaniu do innych biopolioli ponieważ zastosowany rozpuszczalnik poliglikol etylenowy ($M_n=400$ g/mol) ma liczbę hydroksylową w zakresie 200- 400 mg KOH/g [194].



Rysunek 19. Zależność konwersji biomasy od temperatury w trakcie procesu upłynniania.

Na **rys. 19** obserwujemy wzrost konwersji biomasy wraz ze zwiększeniem temperatury reakcji. Znaczący wzrost następuje powyżej temperatury 100°C. Wzrost temperatury zwiększa stopień degradacji materiału ligninocelulozowego. Trociny w niskiej temperaturze rozkładają się powoli, a więc zawartość pozostałości zmniejsza się stopniowo, natomiast w wysokich temperaturach szybkość rozkładu wzrasta. Podobne parametry w swojej pracy uzyskali Daneshvar S. i in. [67]. Dodatkowo zauważyć można, że najwyższy stopień konwersji biomasy uzyskano przy upłynianiu z zastosowaniem mieszaniny rozpuszczalników w temperaturze 150°C, co może sugerować najbardziej korzystne warunki procesu.

W **tabeli 8** zestawiono końcowe wartości liczby hydroksylowej i konwersji biomasy dla biopolioli. Najkorzystniejsze parametry otrzymano w temperaturze 150°C, dla biopolioli AGP i OGP. Charakteryzują się one liczbą hydroksylową 643 i 532 mg KOH/g i wysokim stopniem konwersji biomasy równym 97 i 94 %, co jest korzystne w celu dalszego zastosowania w przemyśle materiałów poliuretanowych. Otrzymany produkt miał jednorodną postać. Podobne właściwości uzyskali w swojej pracy Zhang i in. [195] stosując jako surowiec eukaliptus chiński i mieszaninę rozpuszczalników PEG 400 z gliceryną (4:1 % wag.). Otrzymali polioliol o liczbie hydroksylowej 330 mg KOH/g i wydajności 96,5%.



Tabela 8. Wartości liczby hydroksylowej i konwersji biomasy dla otrzymanych biopolioli.

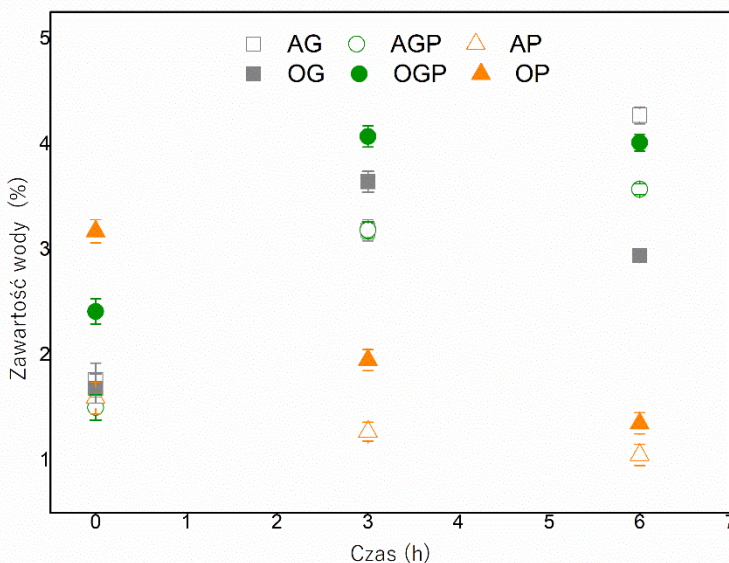
Próbka	Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	Konwersja biomasy (%)
AG_120	815	68
AG_150	770	92
AG_170	612	82
AGP_120	723	82
AGP_150	643	97
AGP_170	320	98
AP_120	324	70
AP_150	238	80
AP_170	127	87
OG_120	813	68
OG_150	736	95
OG_170	709	92
OGP_120	732	90
OGP_150	532	94
OGP_170	352	97
OP_120	267	59
OP_150	215	65
OP_170	114	72

6.2. Zawartość wody oraz pH

Na rys. 20 przedstawiono zmianę zawartości wody w biopoliolach w trakcie procesu upłynniania w temperaturze 150°C w zależności od użytego rozpuszczalnika. Obserwuje się, że wraz z trwaniem procesu upłynniania rośnie zawartość wody w biopoliolach, co świadczy o postępie reakcji upłynniania, w którym woda jest produktem ubocznym. Podobne wnioski w swojej pracy przedstawili Wang i in [196]. Woda nie odparowuje całkowicie, ponieważ małe cząsteczki wody są zatrzymywane w biopoliolu, który charakteryzuje się wysoką lepkością [197]. Początkowo zawartość wody w biopoliolach jest w granicach 1,5- 3,1%, następnie w przypadku biopolioli z 90% gliceryną i mieszaniną gliceryny z poliglikolem etylenowym wzrasta dwukrotnie. W końcowym etapie upłynniania – po 6 godzinach najwyższą zawartość wody 4,3% i 3,6% wykazują odpowiednio AG i AGP. Dla biopolioli z zawartością 90% poliglikolu etylenowego w obu przypadkach biomasy zaobserwowano spadek zawartości wody co świadczy o wysokiej wydajności reakcji. Podczas prowadzenia procesu upłynniania



zaobserwowano dużą ilość przedestylowanej wody w odbieralniku, co spowodowało wysoką lepkość biopolioli opisaną w dalszej części pracy.



Rysunek 20. Zawartość wody w biopoliolach w trakcie procesu upływniania w temperaturze 150°C.

Wszystkie poliole ze względu na użyty katalizator – kwas siarkowy (VI) charakteryzowały się pH w zakresie 1-2. Duża zawartość wody oraz tak silnie kwasowe pH są niekorzystne dla związków polioliowych mających być komponentem do materiałów poliuretanowych. W tym celu wszystkie biopoliole zobojętniono KOH i osuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Końcowe produkty charakteryzowały się obojętnym pH w zakresie 6,5-7,5 oraz zawartością wody 0,5-1,2%.

6.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

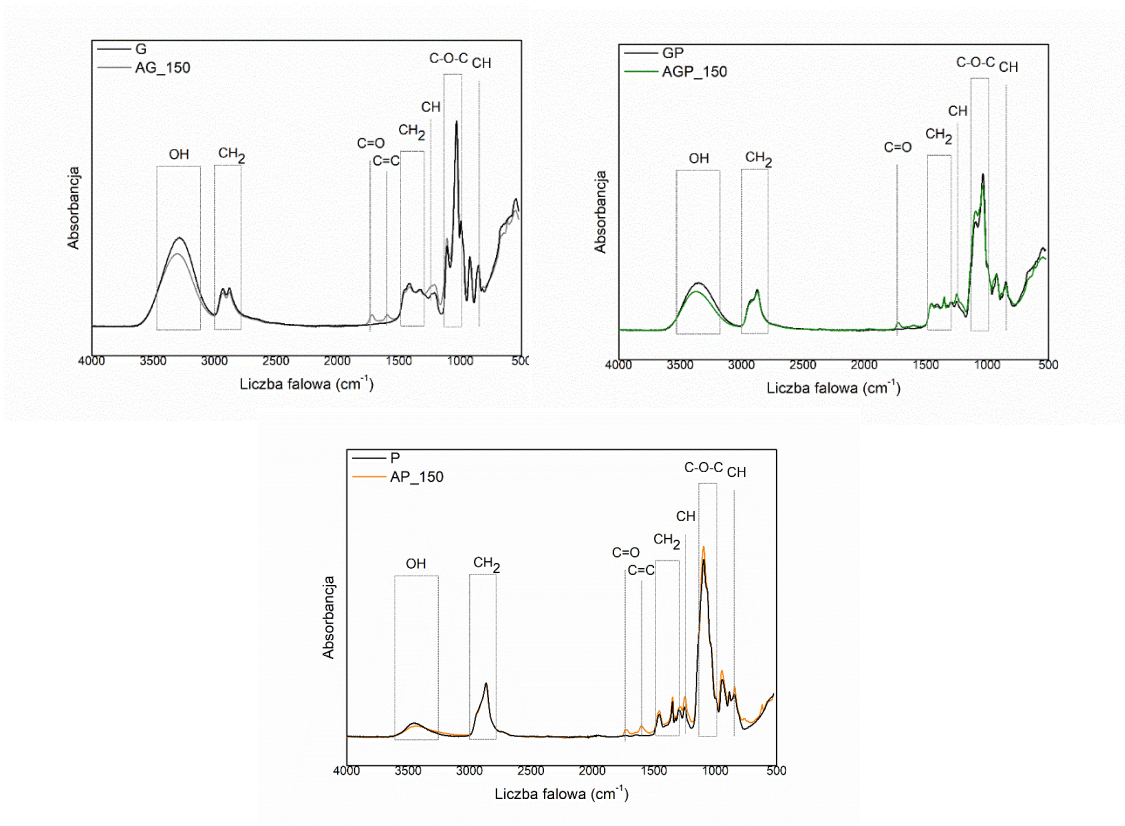
Proces upływniania drewna w obecności kwasu prowadzi do hydrolizy kwasowej, w wyniku której celuloza ulega rozkładowi na związki o mniejszej masie cząsteczkowej. Intensywność na widmie FTIR wiązania karbonylowego w porównaniu do intensywności sygnałów rozpuszczalnika w tych związkach może odzwierciedlać stopień rozkładu celulozy. Charakterystykę FTIR produktów otrzymanych w procesie

upłynniania w temperaturze 150°C przez 6 godzin przedstawiono na **rys. 21** oraz w **tabeli 9**. Większość sygnałów uzyskanych w widmie FTIR biopoli pokrywa się z sygnałami pochodzącymi od rozpuszczalników, ze względu na ich wysoką zawartość (10:1) w biopoliolu. Zmniejszenie intensywności pasma absorpcyjnego w zakresie drgań grup hydroksylowych 3300-3400 cm⁻¹ wynika z rodzaju rozpuszczalnika użytego w procesie upłynniania [198]. Intensywność tego sygnału zmniejszyła się w przypadku biopolioli w porównaniu z intensywnością sygnału rozpuszczalnika, co potwierdza reakcję między substratami i koreluje z malejącą wartością liczby hydroksylowej. W zakresie 2830-2990 cm⁻¹ obserwuje się pasma dla drgań rozciągających C-H grup alifatycznych CH₃, CH₂ i CH [199]. Ponadto, pojawienie się nowych pasm dla biopoliolu przy 1720 cm⁻¹ można przypisać drganiom rozciągającym CO w hemicelulozach lub drganiom rozciągającym karbonylu, które powstają w wyniku degradacji celulozy [200]. Można wnioskować, że w tych biopoliolach występują również lewulinian i estry mrówkowe [201,202]. Poliole wykazują również pik przy 1450 i 1350 cm⁻¹ wynikający z drgań szkieletu aromatycznego połączonych z symetrycznym trybem zginania hydroksymetylu w krystalicznej celulozie [203]. Pik w zakresie 1210-1250 cm⁻¹ wskazuje, że fenolowe grupy hydroksylowe o strukturze fenylopropanowej w ligninie reagowały ze skroplonymi rozpuszczalnikami w produkcie końcowym [204,205]. Dominującym pikiem w zakresie 1010-1100 cm⁻¹ było wiązanie eterowe pochodzące od zastosowanego rozpuszczalnika [206,207]. Sygnały 820-920 cm⁻¹ przypisano drganiom wiązań C = C i C-H w pierścieniach aromatycznych obecnych w wykorzystanej biomase drzewnej [208]. Uzyskane pasma absorpcyjne są zgodne z wynikami literaturowymi uzyskanymi podczas upłynniania biomasy lignocelulozowej [67,209,210].



Tabela 9 Wartości liczb falowych odpowiednich grup funkcyjnych dla widm FTIR.

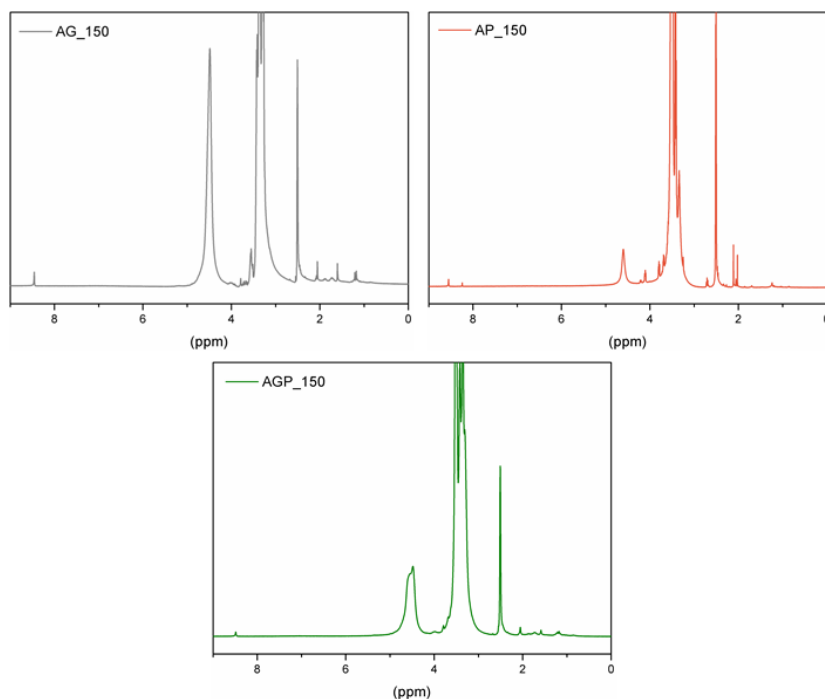
Rodzaj drgań (grupa funkcyjna)	Liczba falowa [cm ⁻¹]								
	Próbka						Rozpuszczalnik		
	AG	AGP	AP	OG	OGP	OP	G	GP	P
rozciągające (O-H)	3302	3372	3431	3302	3369	3444	3284	3347	3449
rozciągające asymetryczne (C-H)	2931	-	-	2931	-	-	2934	-	-
rozciągające asymetryczne (C-H)	2876	2871	2856	2878	2869	2865	2880	2869	2865
rozciągające (C=O)	1718	1724	1734	1718	1725	1735	-	-	-
rozciągające (C=C)	1596	-	1603	1595	1597	1602	-	-	-
zginające (C-H)	1455	1453	1456	1452	1451	1465	-	1455	1455
zginające (C-OH)	1412	1407	-	1414	-	-	1410	1411	-
zginające (C-H)									
zginające (C-OH) oraz zginające (C-H)	1330	1349	1345	1331	1350	1345	1322	1302	1345
wachlarzowe (C-H)	1237	1291	1281	1225	1252	1279	1216	1252	1296
rozciągające (C-O-C)	1107	1249	1249	1111	-	1243	-	-	-
rozciągające (C-O-C) oraz rozciągające (C-O)	-	1093	1093	-	1098	1098	1111	1089	1098
rozciągające (C-O)	1031	1036	-	1031	1040	-	1027	1035	-
rozciągające (C-OH)	927	927	946	921	930	949	921	927	943
wahadłowe (C-C)	850	846	841	854	841	846	846	846	850



Rysunek 21. Widma FTIR biopolioli.

6.4. Analiza spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

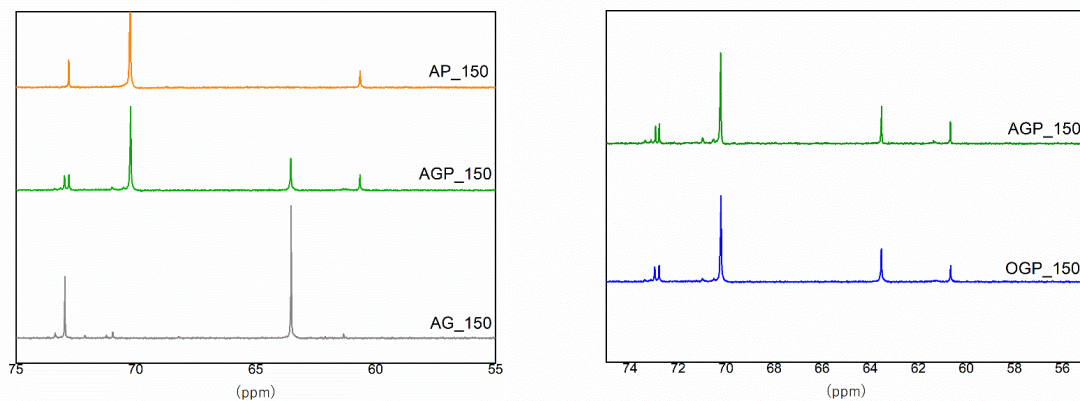
Na **rys. 22** przedstawiono widma ^1H NMR uzyskanych biopolioli pochodzenia olchowego w 150°C , które między innymi w kolejnym etapie zostały użyte do otrzymania żywic poliuretanowych. Przeprowadzono także analizę biopolioli dębowych, ale ze względu na podobny skład biomasy widma były porównywalne. W obszarze chemicznego przesunięcia od 2.0 ppm do 3.0 ppm obserwowane są piki protonowe od estru lewulinianu (L2 i L3) oraz protonu metylowego (L5), co świadczy o zajściu procesu upłynnienia biomasy drzewnej zgodnie z proponowaną reakcją na **rys. 15**. W zakresie od 0.5 ppm do 2.0 ppm obserwowane piki przypisuje się do metylu metylenu pochodzących od struktury poliglikolu etylenowego i gliceryny. Silne piki w regionie 3.0 – 4.0 ppm również wynikają z obecności rozpuszczalników. W obszarze 8.5 ppm pik przypisuje się dla estru mrówkowego, gdzie podobne wyniki otrzymali Dizhu Yue [73]. Wyniki te zostały dodatkowo potwierdzone przez widmo ^{13}C NMR.



Rysunek 22. Widma ^1H NMR dla biopolioli.



Widma ^{13}C NMR biopolioli, które zostały zdominowane przez węgle rozpuszczalnika przedstawiono na **rys. 23**. Dla biopoliolu AP_150 zaobserwowano pierwotne i wtórne atomy węgla odpowiednio przy 70.2 ppm i 60.6 ppm, które pochodzą od rozpuszczalnika jakim był poliglikol etylenowy. W przypadku biopoliolu AG_150 obserwujemy piki pochodzące od pierwszorzędowych węgli (G1) i drugorzędowych węgli (G2) glicerolu odpowiednio przy 73.3 ppm i 63.5 ppm [64]. Dla biopoliolu AGP_150 widzimy zarówno piki od poliglikolu etylenowego jak i glicerolu. Widmo ^{13}C NMR dla OGP_150 jest praktycznie identyczne z widmem ^{13}C NMR dla AGP_150 ze względu na zbliżony skład biomasy drzewnej. Piki przy 72.2 ppm są typowe dla cząsteczek celulozy. Otrzymane piki są zgodne z wynikami analizy FTIR.

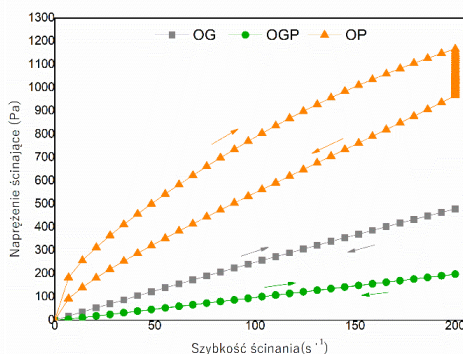
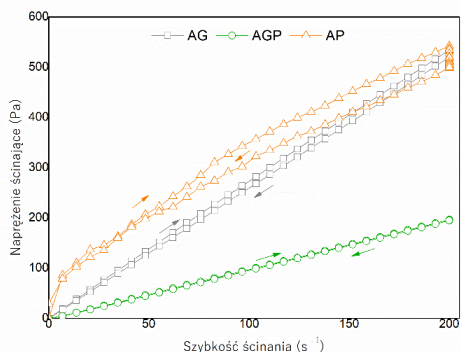


Rysunek 23. Widma ^{13}C NMR dla biopolioli.

6.5. Właściwości reologiczne

Jedną z najważniejszych właściwości weryfikujących możliwość zastosowania biopolioli w procesach przemysłowych jest ich zachowanie reologiczne. Pomiar tych parametrów umożliwiły określenie wartości lepkości, wykreślenie krzywych przepływu i dopasowanie odpowiednich modeli matematycznych opisujących charakter cieczy.





Rysunek 24. Krzywe płynięcia biopolioli.

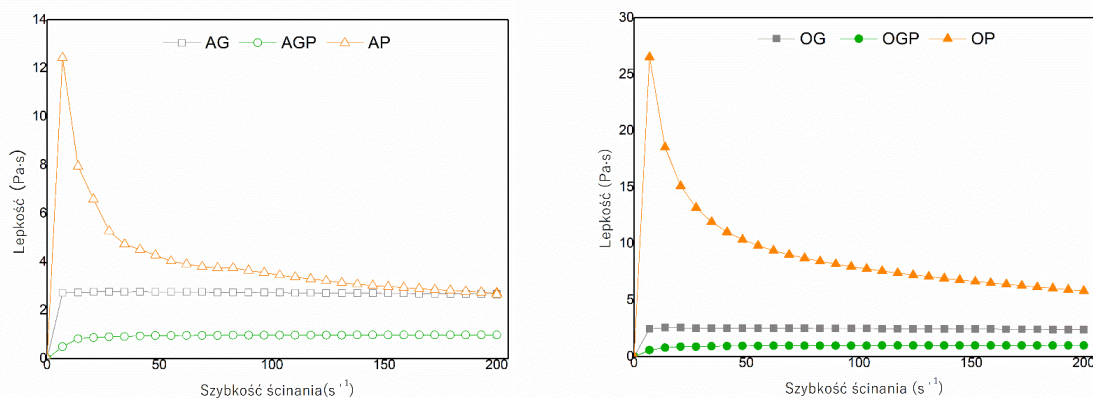
Rys. 24 przedstawia krzywe płynięcia dla biopolioli otrzymanych w czasie 6 godzin i w temperaturze 150°C, ale dla różnych rozpuszczalników zastosowanych w procesie upłynnienia olchy i dębu. Zależność funkcji naprężenia od prędkości ścinania dostarcza informacji na temat charakteru cieczy. Istnieją dwa podstawowe zachowania cieczy newtonowskie i nienewtonowskie. Płyny z nieliniowym przepływem opisane są jako ciecze nienewtonowskie zgodnie z równaniem:

$$\tan \alpha = \eta_0$$

Tangens kąta nachylenia początkowego krzywej płynięcia w stosunku do osi x jest ściśle związany z lepkością dynamiczną cieczy. Zmniejszenie kąta nachylenia dla mieszaniny rozpuszczalników oznacza zmniejszenie lepkości cieczy. W przypadku biopolioli pochodzących z biomasy drzewa dębowego zaobserwowano wzrost nachylenia stycznej α , co świadczy o wyższej lepkości analizowanych biopolioli. Maksymalną wartość naprężeń ścinających zaobserwowano dla biopolioliu OP (1166 Pa). Natomiast dla tego samego rozpuszczalnika – PEG400, ale w przypadku biomasy z drzewa olchowego (AP) naprężenie ścinające było o 624 Pa niższe.



Tiksotropia występuje, gdy napężenie ścinające cieczy nieodwracalnie maleje z czasem dla stałej szybkości ścinania. Dla cieczy nienewtonowskich obserwujemy histerezę, która wynika z własności cieczy rozrzedzanych ścinaniem, które powracają do swojej pierwotnej lepkości, z opóźnieniem, gdy siła ścinająca ustaje. Jest to spowodowane przez postępujący rozkład struktury płynu. Pętle histerezy otrzymano przez pomiar naprężeń ścinających dla kontrolowanej szybkości ścinania w granicach od 1 do 200 s⁻¹ i dla malejącej szybkości ścinania od 200 do 1 s⁻¹. Najmniejsze pętle histerezy otrzymano dla AGP i OGP świadczy to o najmniejszym zjawisku tiksotropowym, co nie ma znaczącego wpływu w procesach przemysłowych.



Rysunek 25. Krzywe lepkości biopolioli.

Na **rys. 25** przedstawiono krzywe lepkości dla otrzymanych biopolioli. Wyższą lepkość dla AP i OP można wyjaśnić większą degradacją ligniny w rozpuszczalniku jakim był poli(glikol etylenowy), oraz intensywnym procesem kondensacji, co zostało potwierdzone w innej pracy [211]. Duża ilość oddestylowanej wody w odbieralniku podczas syntezy potwierdza wysoką lepkość otrzymanych biopolioli. Zwiększenie lepkości mogło być również spowodowane odparowaniem związków lotnych.

Na podstawie otrzymanych wykresów krzywych lepkości trudno wnioskować, czy otrzymane biopoliolie mają charakter pseudoplastyczny, dlatego wykorzystano analizę modeli matematycznych. Istnieją trzy najczęściej stosowane modele: model



Ostwalda- de Waele, Herschela Bulkleya i Bingham. Do analizy scharakteryzowano dwa z nich [212].

Model Ostwalda- de Waele jest użytecznym narzędziem do analizy zachowania płynu rozrzedzanego ścinaniem bez granicy plastyczności. Opiera się na następującym równaniu:

$$\tau = K \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^n$$

gdzie: τ – naprężenie ścinające, K – współczynnik konsystencji, $\frac{\partial u}{\partial y}$ szybkość ścinania prostopadła do płaszczyzny ścinania, n - wykładnik płynięcia

Znając wartość wykładnika n można określić charakter płynów następująco: $n < 1$ pseudoplastyczny, $n = 1$ płyny newtonowskie, $n > 1$ płyny dylatacyjne.

Drugim modelem, który można wykorzystać do opisanie rodzaju cieczy jest model Herschela-Bulkleya, który opisany jest poniższym wzorem:

$$\tau = \tau_0 + K \gamma^n$$

gdzie: τ —naprężenie ścinające, τ_0 —granica plastyczności, γ '—szybkość ścinania, K —współczynnik konsystencji, n —wskaźnik zachowania przepływu

Informację o zachowaniu płynów podają wartości τ_0 i n w następujący sposób:

$\tau_0 = 0$, $n = 1$ – oznacza, że model matematyczny Herschela, Bulkleya opisuje zachowanie newtonowskie płynów;

$\tau_0 = 0$, $n > 1$ – model matematyczny Herschela, Bulkleya opisuje zachowanie dylatacyjne (zagęszczane ścinaniem);

$\tau_0 = 0$, $n < 1$ – model matematyczny Herschela, Bulkleya opisuje zachowanie płynu pseudoplastycznego (rozrzedzane ścinaniem);

$\tau_0 > 0$, $n = 1$ – model matematyczny Herschela, Bulkleya opisuje tworzywa Bingham, które są płynami o liniowej krzywej lepkości powyżej granicy plastyczności

W **tabeli 10** przedstawiono dane dotyczące analizy reologicznej otrzymanych biopolioli, wykonanej przy zastosowaniu modeli Ostwalda-de Waele oraz Herschela Bulkley'a.



Tabela 10. Zestawienie dopasowania modeli opisujących charakter biopolioli.

Symbol biopolioliu	Model Ostwalda-de Waele				
	Funkcja	K [Pa·s ⁿ]	n [-]	R ²	
AG	$y = 2.6386 \cdot x^{1.0009}$	2.6386	1.0009	0.9995	
AGP	$y = x^{0.9893}$	1	0.9893	0.9992	
AP	$y = 59.6018 \cdot x^{0.3648}$	59.6018	0.3648	0.9728	
OG	$y = 2.4339 \cdot x^{0.9959}$	2.4339	0.9959	0.9992	
OGP	$y = x^{0.9916}$	1	0.9916	0.9931	
OP	$y = 34.2642 \cdot x^{0.6430}$	34.2642	0.6430	0.9777	
Symbol biopolioliu	Model Herschela-Bulkley'a				
	Funkcja	τ_0 [Pa]	K [Pa·s ⁿ]	n [-]	R ²
AG	$y = 2.7857 \cdot x^{0.9891}$	0	2.7857	0.9891	0.9982
AGP	$y = 0.8171 \cdot x^{1.0339}$	0	0.8171	1.0339	0.9996
AP	$y = 33.6707 + 9.8791 \cdot x^{0.7356}$	33.6707	9.8791	0.7356	0.9839
OG	$y = 2.6809 \cdot x^{0.9753}$	0	2.6809	0.9753	0.9968
OGP	$y = 0.8246 \cdot x^{1.0343}$	0	0.8246	1.0343	0.9998
OP	$y = 81.1781 + 15.8788 \cdot x^{0.7344}$	81.1781	15.8788	0.7344	0.8638

Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że biopolioli otrzymane podczas upłynniania biomasy z drewna olchowego i dębowego wykazują charakter płynów newtonowskich lub nienewtonowskich. Zachowanie nienewtonowskie zaobserwowano dla próbek AP i OP. Wykładnik płynięcia dla biopolioli AGP i OGP jest większy niż 1 więc świadczy to o charakterze płynów zagęszczanych ścinaniem. Wartość wykładnika dla innych cieczy jest mniejsza niż 1 i można je zakwalifikować jako płyny rozrzedzane ścinaniem. Słuszność dopasowania odpowiedniego modelu



wskazuje współczynnik korelacji R^2 . Im jego wartość bliższa 1, tym dany model lepiej opisuje charakter płynów. Dla biopolioli AG, OG i OP lepszym dopasowaniem jest model Ostwalda-de Waele.

B. Otrzymywanie żywic poliuretanowych z wykorzystaniem biopolioli przygotowanych z biomasy ligninocelulozowej oraz zbadanie ich wpływu na strukturę i właściwości termiczne.

7. SUROWCE ORAZ METODYKA BADAWCZA

7.1. Surowce użyte do syntezy żywic poliuretanowych

Do syntezy żywic wykorzystano biopoliolę, którego syntezę i właściwości dokładniej opisano w sekcji A. Jako składnik izocyjanianowy zastosowano polimeryczny diizocyjanian difenylometanu (pMDI) o nazwie handlowej SUPRASEC® 2085 zawierający 30,5% wagowych wolnych grup izocyjanianowych dostarczony przez firmę Huntsman. Średnia funkcjonalność pMDI wynosiła około 2,9. Dilaurynian dibutylocyny (DBDL) z Sigma Aldrich zastosowano jako katalizator ($M_w = 631,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Jako przedłużacz łańcuchów użyto dodawany w ilości 10% wag. reaktywny polioksyalkilenotriol na bazie gliceryny o nazwie handlowej Rokopol® M6000 otrzymany z PCC Group. Właściwości wykorzystanych polioli, które zostały wyznaczone eksperymentalnie przedstawiono w **tabeli 11**.

Tabela 11. Właściwości polioli stosowanych do otrzymania żywic poliuretanowych.

Próbka	Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	Lepkość (Pa·s at 30°C)	Zawartość wody (%)
AG_150	687	2,40	1,21
AGP_150	512	0,98	0,95
AP_150	214	3,83	0,24
OG_150	714	2,53	1,11
OGP_150	611	0,97	0,98
OP_150	263	8,87	0,25
Rokopol® M6000	28	1,05-1,25*	max. 0,1*

*właściwości podane przez producenta

7.2. Synteza żywic poliuretanowych

Żywice poliuretanowe otrzymano metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego przy czterech stosunkach molowych grup NCO do grup OH wynoszących odpowiednio 0,9:1; 1:1; 1,1:1 oraz 1,2:1. Składnik 1 otrzymano przez zmieszanie biopoliolu z Rokopol® M6000 i 0,5% wag. dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora. Ilość biopoliolu wynosiła 90% wag. w stosunku do całości mieszaniny.



Jako składnik 2 zastosowano pMDI. Oba składniki mieszano ręcznie w temperaturze pokojowej do uzyskania jednorodnej konsystencji, a następnie wleto do formy. Formy następnie umieszczono w prasie hydraulicznej w temperaturze 100°C pod ciśnieniem 5 MPa przez czas 15 min. Przedstawione warunki zostały dobrane eksperymentalnie. Do próbek AP i OP zastosowano kwas ortofosforowy w ilości 2% wag. w celu spowolnienia reakcji polimeryzacji.

7.3. Metodyka badawcza żywic poliuretanowych i biokompozytów

Gęstość

Gęstość przygotowanych termoplastycznych poliuretanów wyznaczono przy użyciu elektronicznej wagi hydrostatycznej RADWAG zgodnie z normą ISO 2781. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej w alkoholu metylowym. Podane wyniki są średnią z pięciu niezależnych pomiarów.

Twardość

Badanie twardości kompozytów poliuretanowych wykonano wg normy PN EN ISO 868:2005. Do badania wykorzystano twardościomierz Shore'a D firmy Zwick/Roell. Dla każdej próbki wykonano dziesięć pomiarów i obliczono średnią arytmetyczną. Każdy pomiar polegał na dociśnięciu węgelnika twardościomierza prostopadle do powierzchni materiału i odczytaniu wartości twardości.

Udarność

Badanie udarności metodą Charpy'ego wykonano wg normy PN-EN ISO 179-1:2010. Do pomiaru wykorzystano młot Charpy'ego o pracy łamania 5 J. Próbki miały kształt belek bez karbu.

Zginanie trójpunktowe

Próbę zginania trójpunktowego przeprowadzono wg normy PN-EN ISO 14125. Badanie przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell Z020. Próbki o kształcie belek zginano z prędkością 50 mm/min w temperaturze 25°C. Podczas badania wyznaczono wytrzymałość na zginanie próbek.



Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonano techniką ATR przy użyciu spektrometru FTIR Nicolet 8700, firmy ThermoElectron Corporation (USA), z przystawką Gold-State II. Widma rejestrowano w trybie odbiciowym w zakresie liczb falowych 4000-500 cm^{-1} , z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA)

Analizę DMA żywic poliuretanowych przeprowadzono przy użyciu aparatu DMA Q800 firmy TA Instruments. Badanie wykonano zgodnie z normą ASTM D4065. Próbki badane były w trybie jednoosiowego zginania. Zakres temperatur pomiaru -100-200°C, przy częstotliwości 10 Hz oraz amplitudzie 15 μm . Szybkość grzania wynosiła 4 °C/min.

Analiza termogravimetryczna (TGA)

Analizę termogravimetryczną wykonano przy użyciu aparatu Netzsch TG 209 F3 "Tarsus". Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 100-600°C przy szybkości ogrzewania 20°C/min, masy próbek wynosiły około 5 mg. Próbki były umieszczone w tyglach z Al_2O_3 . Pomiaru zostały przeprowadzone w atmosferze gazu obojętnego-azotu.

Palność

W celu zbadania palności otrzymanych materiałów analizowano je za pomocą kalorymetru stożkowego FTT Dual Cone Calorimeter. Czas badania wynosił 300 s, stosowano strumień cieplny o wielkości 50 kW/m^2 . Pomiaru przeprowadzono zgodnie z normą ISO 5660-1.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Badania morfologiczne przygotowanych kompozytów hybrydowych przeprowadzono za pomocą SEM Quanta FEG 250. Przed analizą próbki zostały pokryte 10 nm warstwą złota. Obserwacje przeprowadzono na próbkach poddanych kruchemu pękaniu w ciekłym azocie.



8. WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA

8.1. Właściwości mechaniczne żywic poliuretanowych

Wybrane właściwości otrzymanych żywic poliuretanowych zostały przedstawione w **tabeli 12**. Przedstawiono wpływ stosunku molowego NCO/OH oraz rodzaju użytego biopoliolu na gęstość, twardość oraz udarność. Wszystkie materiały charakteryzują się gęstością w zakresie 0,801 – 0,898 g/cm³ oraz twardością w zakresie 60-78 °ShD. Uzyskane wyniki wskazują, że materiały były lekko spienione i porowate, co może wynikać z zawartości w biopoliolu przedstawionej w **tabeli 11**. Otrzymane wartości są zbliżone do parametrów handlowej, poliuretanowej żywicy RenCast FC 52, której gęstość oraz twardość wynoszą odpowiednio 1,0 g/cm³ oraz 70-75 °ShD [213]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzić można, że zmiana stosunku molowego NCO/OH nie wpływa znacząco na wartości gęstości oraz twardości otrzymanych żywic. Na twardość żywic poliuretanowych miał wpływ rodzaj użytego biopoliolu. Najwyższe wartości twardości uzyskano dla żywic, które otrzymano z biopoliolu zawierającego mieszaninę rozpuszczalników poli(tlenku etylenu) i gliceryny. Na podstawie uzyskanych wyników, żywice klasyfikuje się jako materiały sztywne. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stosunku molowego NCO/OH wzrasta udarność otrzymanych żywic poliuretanowych. Może wynikać to z faktu, większej zawartości segmentów sztywnych w żywicy. Większa ilość segmentów sztywnych umożliwia efektywniejsze wiązanie wodorowe między segmentami [214] Oprea S. [215] otrzymał elastomery poliuretanowe z olejem rycynowym i poli (1,4-butanodiolem) o różnym stosunku NCO/OH, gdzie wpływ różnych mikrostruktur poliuretanowych znalazł odzwierciedlenie w ich twardości. Wykazał, że wiązanie wodorowe wpływa na twardość poliuretanów, co wskazuje na większą liczbę usieciowanych sztywnych segmentów. Natomiast Bakar i in. [216] uzyskali żywicę epoksydową modyfikowaną poliuretanem o różnym indeksie izocyjanianowym. Zauważyli, że wraz ze wzrostem ilości PUR udarność wzrasta. Wynika to z przenikania elastycznych łańcuchów PUR w sztywną strukturę epoksydową. Podobne wyniki uzyskał Stefani i in.[217] w kompozycji na bazie żywicy epoksydowej i prepolimeru uretanowego z zablokowanymi grupami



izocyjanianowymi. Żywice zawierające poliuretan z nadmiarem grup izocyjanianowych wykazują zwiększoną udarność. Harani i in. [218] udowodnili, że poliuretan zakończony izocyjanianem wchodzi w reakcję z żywicą epoksydową i prowadzi do znacznej poprawy odporności na pękanie. Jednakże zastosowanie przedłużacza łańcuchów z prepolimerem poliuretanowym spowodowało siedmiokrotny wzrost udarności w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą epoksydową.

Tabela 12. Wyniki gęstości, twardości i udarności żywic poliuretanowych.

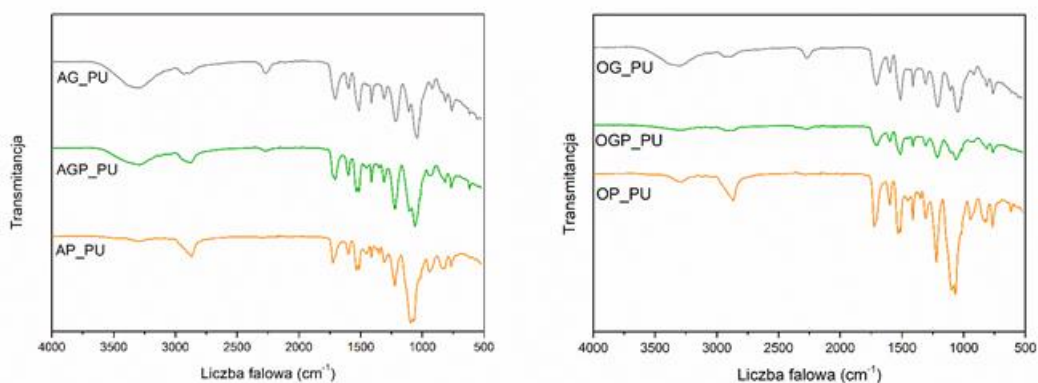
Nazwa próbki	Gęstość (g/cm ³)	Twardość (°ShD)	Udarność (kJ/m ²)
AG_0.9PU	0,825±0,002	63,2±0,8	2,4±0,5
AG_PU	0,865±0,004	62,2±1,1	3,3±0,4
AG_1.1PU	0,854±0,003	60,6±1,2	3,2±0,5
AG_1.2PU	0,811±0,003	61,2±0,7	3,4±0,8
AGP_0.9PU	0,822±0,004	77,1±0,6	2,9±0,2
AGP_PU	0,895±0,002	78,3±1,1	4,7±0,2
AGP_1.1PU	0,865±0,003	74,5±0,7	4,3±0,3
AGP_1.2PU	0,801±0,001	77,2±0,4	5,1±0,2
AP_0.9PU	0,858±0,002	76,4±0,5	3,5±0,3
AP_PU	0,887±0,001	74,5±0,7	3,6±0,2
AP_1.1PU	0,869±0,003	74,7±0,3	3,7±0,4
AP_1.2PU	0,844±0,004	75,6±0,4	4,8±0,4
OG_0.9PU	0,808±0,002	61,1±1,0	4,0±0,3
OG_PU	0,856±0,002	62,3±0,7	4,1±0,2
OG_1.1PU	0,845±0,003	62,0±0,6	4,5±0,1
OG_1.2PU	0,814±0,001	62,9±0,5	4,0±0,3
OGP_0.9PU	0,829±0,002	75,2±1,3	3,7±0,2
OGP_PU	0,898±0,001	76,4±1,0	5,7±0,3
OGP_1.1PU	0,835±0,003	75,1±0,7	4,7±0,4
OGP_1.2PU	0,871±0,004	76,7±0,5	4,1±0,5
OP_0.9PU	0,858±0,003	74,5±0,3	4,1±0,2
OP_PU	0,846±0,002	74,7±0,6	5,4±0,1
OP_1.1PU	0,859±0,001	72,1±0,4	5,0±0,3
OP_1.2PU	0,863±0,005	73,8±0,7	5,1±0,1

8.2. Analiza widm FTIR

Widma FTIR żywic poliuretanowych otrzymanych z biopoliolu olchowego i dębowego przy równomolowym stosunku [NCO]/[OH] przedstawiono na **rys. 26**. Pik drgań rozciągających -OH, które są najbardziej intensywne dla próbki AG_PU obserwuje się w zakresie 3320-3294 cm⁻¹. W tym zakresie znajduje się także pik



pochodzący od grupy $-NH$. Pasma w zakresie $2896-2865\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom rozciągającym grupy $-CH_2$ obecnych w segmentach miękkich. W widmie rozpoznano pasmo absorpcyjne przy 2267 cm^{-1} pochodzące od $-NCO$ co świadczy o wolnych grupach izocyjanianowych na końcach łańcucha polimerowego. Podobne wyniki uzyskali Pan i Webster [219] co przypisuje się niskiej reaktywności drugorzędowych grup hydroksylowych. W zakresie 1722 do 1600 cm^{-1} obserwowano absorpcje związane z uretanowymi grupami karbonyłowymi w pierścieniu aromatycznym segmentu sztywnego. Pojawienie się tego pasma potwierdza reakcję grup hydroksylowych biopoliolu $-OH$ z grupami izocyjanianowymi. Wiązania wodorowe grupy karbonylowej z grupami uretanowymi występują w obszarze 1722 a 1704 cm^{-1} . W zakresie $1533-1511\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się drgania pochodzące od wiązań $-CN$ w grupie uretanowej. Pasma znajdujące się przy 1412 cm^{-1} odpowiada powstawaniu uretdionów i/lub izocyjanuranów. Intensywne pasmo przy 1222 cm^{-1} odpowiada wiązaniom $C-O-C$ w grupach eterowych, co pochodzi od biopoliolu, który zastosowano do syntezy żywic poliuretanowych.

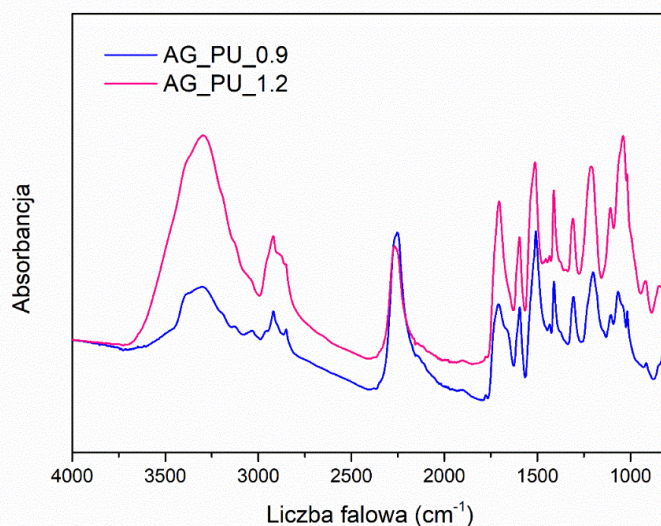


Rysunek 26. Widma FTIR żywicy poliuretanowej.

Na **rys. 27** przedstawiono wpływ stosunku molowego $[NCO]/[OH]$ na widmo FTIR dla żywicy AG_PU. Piki absorpcji związane z NCO pojawiają się jako intensywne ostre pasma przy $2250-2265\text{ cm}^{-1}$. W poliuretanach grupy $-NH$ mogą tworzyć wiązania wodorowe z karbonyłem uretanowym, estrowym $C=O$, lub tlenem eteru PEG $C-O-C$.



Przy 1708 cm^{-1} obserwujemy pik absorpcji $\text{C}=\text{O}$, którego obniżenie szczytowej wartości wskazuje na tworzenie się wiązań wodorowych z uretanem NH . W poliuretanach o wyższym stężeniu uretanu wiązanie wodorowe tworzy się głównie z grupami $\text{C}=\text{O}$, podczas gdy wiązanie wodorowe z eterem staje się coraz ważniejsze wraz z stężeniem uretanu. Szeroki i intensywny pik przy $3286, 3304\text{ cm}^{-1}$ może być spowodowany połączeniem częstotliwości $-\text{NH}$ i $-\text{OH}$. Wiadomo, że położenie i intensywność tych drgań jest niezwykle wrażliwe na siłę i specyficzność tworzonych wiązań wodorowych. Pasma powiązane z ich drganiami zginającymi N-H występowały w zakresie $1507\text{-}1512\text{ cm}^{-1}$. Sygnały w przedziale $2917\text{-}2922\text{ cm}^{-1}$ powiązane są z symetrycznymi i asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań C-H w grupach metylenowych obecnych w łańcuchach polimeru oraz w grupach metylenowych obecnych na końcach łańcuchów. Wraz z wyższym stosunkiem $[\text{NCH}]/[\text{OH}]$ rośnie intensywność piku absorpcji przy 1410 cm^{-1} , związanego z obecnością pierścieni izocyjanurowych - produktów trimeryzacji grup izocyjanianowych [98,220].



Rysunek 27. Widma FTIR żywic poliuretanowej o różnym stosunku $\text{NCO}:\text{OH}$.

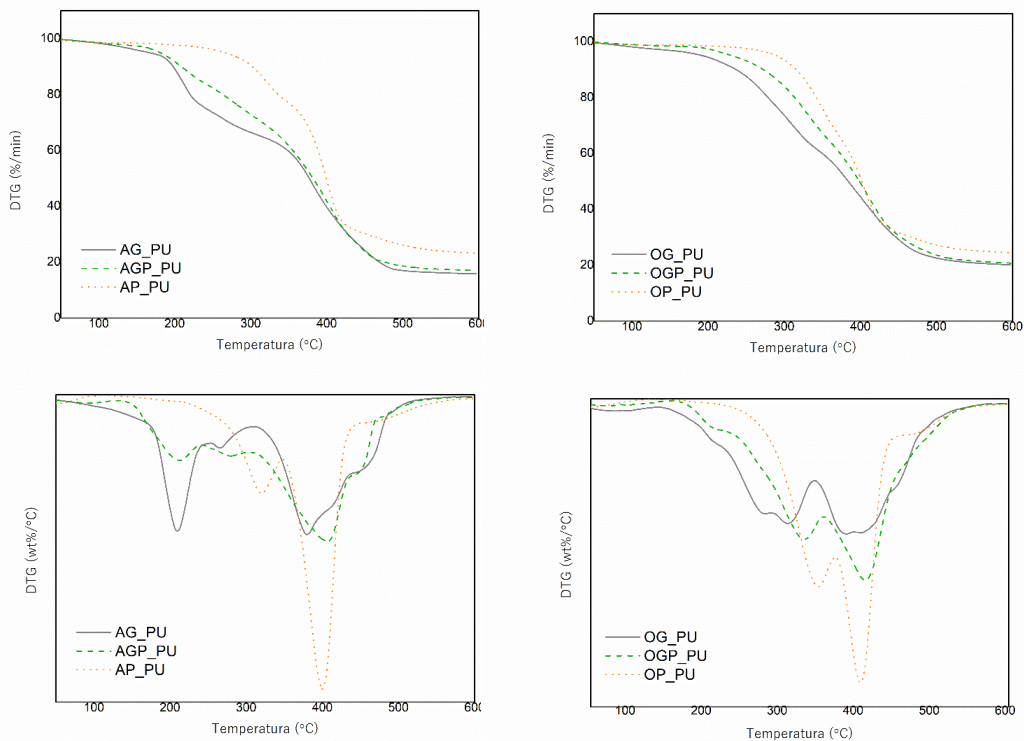


8.3. Analiza termogravimetryczna

Stabilność termiczna żywic poliuretanowych otrzymanych przy stosunku molowym [NCO]/[OH] równym 1:1 określona została na podstawie krzywych TG przedstawionych na **rys. 28**. Poliuretany są znane jako materiały stosunkowo niestabilne termicznie, ze względu na obecność wiązań uretanowych. Dysocjacja wiązań uretanowych opiera się na trzech mechanizmach: dysocjacja do izocyjanianu i alkoholu, tworzenie aminy pierwszorzędowej i olefin oraz tworzenie aminy drugorzędowej [49]. Jak pokazano degradacja termiczna badanych materiałów przebiega w dwóch etapach. W pierwszej kolejności następuje dysocjacja termiczna wiązań uretanowych (200°C) i mocznikowych (250°C), a następnie rozerwanie wiązań izocyjanurowych i rozkład wolnych grup NCO w temperaturze (350°C) [221]. Pierwszy etap degradacji badanych żywic miał miejsce w temperaturze od 240°C do 310°C, co można przypisać degradacji wiązań uretanowych. Degradacja wiązań uretanowych prowadzi do powstania CO₂, alkoholi, amin, aldehydów oraz CO [222]. Ni i in. [223] w swojej pracy opisali podobny sposób degradacji dla filmów poliuretanowych otrzymanych z polioli na bazie soi. Drugi etap obserwowano w temperaturze od 320°C do 470°C, co wynika z rozerwania łańcuchów polimerowych w biopoliolach, takich jak poli(glikol etylenowy) [50], pochodne celulozy lub ligniny [59,224,225]. Ponadto na drugi etap degradacji może mieć także wpływ rozpad łańcuchów kwasów tłuszczowych w strukturze biopolioli [226,227]. Niska szybkość rozkładu może być również przypisana wysokiej gęstości usieciowania. Podobne zmiany zaobserwowano podczas degradacji PU pochodzących z oleju roślinnego. Podobieństwo do otrzymanych biopolioli wynika ze struktury polioli na bazie oleju roślinnego, gdzie mamy szkielet glicerolowy i łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych [223,228]. Największą stabilność termiczną wykazały AP_PU i OP_PU, co może wynikać z rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika upłynniania. Obie próbki otrzymano z wykorzystaniem biopoliolu z PEG400, który charakteryzuje się większą masą cząsteczkową w porównaniu z gliceryną. Większa masa cząsteczkowa związku wpływa na zwiększenie stabilności termicznej [229]. W **tabeli 13** przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej badanych żywic poliuretanowych. Zaprezentowano



wartości temperatury dla poszczególnych wartości ubytku masy próbki oraz pozycje temperaturowe pików obecnych na różnicowych krzywych termograwimetrycznych.



Rysunek 28. Krzywe TG i DTG żywic poliuretanowych.

Tabela 13. Charakterystyka degradacji termicznej żywic poliuretanowych.

Próbka	Ubytek masy (% wag.)			Pozostałość w 600°C (% wag.)	T _{max 1} °C	T _{max2} °C
	2	5	10			
	Temperatura (°C)					
AG_PU	108	165	197	15,8	209	380
AGP_PU	121	180	208	17,0	214	406
AP_PU	185	265	301	23,2	318	399
OG_PU	103	192	236	20,1	308	397
OGP_PU	185	230	272	20,7	329	412
OP_PU	234	289	315	24,4	349	405

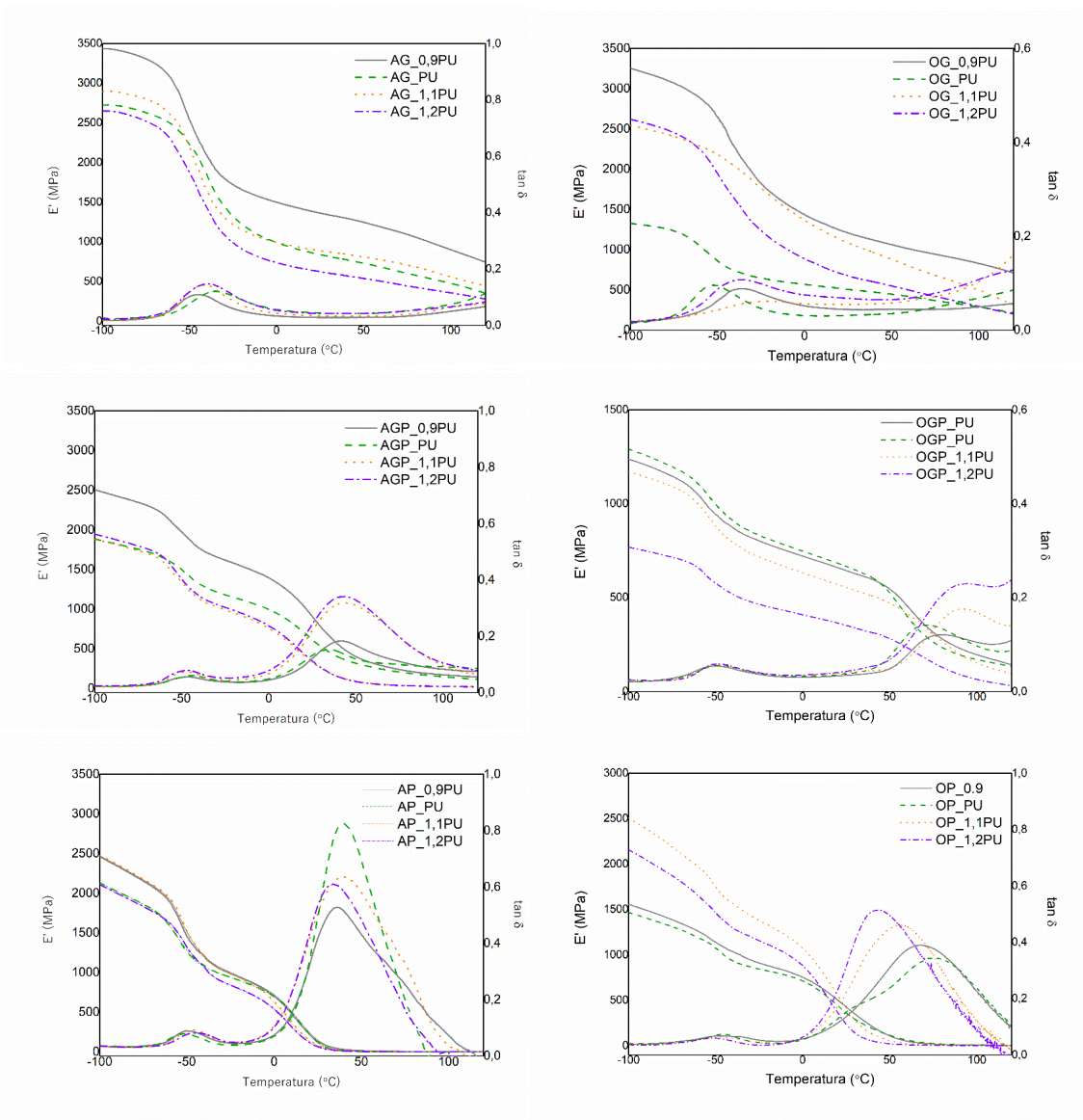


8.4. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych

W celu określenia właściwości lepkosprężystych żywic poliuretanowych przeprowadzono analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych a wyniki przedstawiono na **rys. 29**. Wszystkie żywice charakteryzowały się podobnym przebiegiem krzywych DMA, a wartości ich modułów zachowawczych i temperatur zeszklenia (T_g) zestawiono w **tabeli 14**. Temperaturę zeszklenia określono na podstawie maksimum piku krzywej $\tan \delta$. Dla żywic otrzymanych z biopolioli zawierających mieszaninę rozpuszczalników oraz PEG400 obserwuje się dwie temperatury zeszklenia. Zgodnie z powszechnie stosowaną nomenklaturą od najwyższej do najniższej temperatury przejścia określane są jako pik α i pik β . Pik α określane jest jako temperatura zeszklenia ($T_{g\alpha}$) dla przemiany głównej polimeru, a pik β odpowiada przemianie pobocznej. W mieszaninach lub kompozytach polimerowych $T_{g\beta}$ jest często pochodną drugiego składnika[230] ale w rzeczywistości mamy do czynienia z dwiema przemianami typu α dwóch różnych polimerów. Matryca poliuretanowa składa się z usieciowanej mieszaniny dwóch polioli (Rokopol M6000 i biopoliol). Dla wszystkich materiałów (oprócz otrzymanych z wykorzystaniem biopoliolu AG oraz OG) obserwuje się dwie temperatury zeszklenia $T_{g\beta}$ oraz $T_{g\alpha}$. Temperatura zeszklenia w około -50°C pochodzi prawdopodobnie od polioli Rokopol M6000. Handlowy polioli charakteryzuje się większą masą cząsteczkową oraz liniową strukturą, w porównaniu do biopolioli. Drugie maksimum piku $T_{g\alpha}$ obserwuje się około 50°C i można je przypisać zeszkleniu segmentów poliuretanowych pochodzących od biopoliolu. Dla żywic otrzymanych z biopoliolu AG oraz OG obserwuje się jedno przejście w ok -50°C , pochodzące głównie od polioli Rokopol M6000. Ze względu na bardziej złożoną strukturę chemiczną biopolioli otrzymanych z użyciem gliceryny, drugiej temperatury zeszklenia można się spodziewać w wyższych temperaturach. Ze względu na stabilność termiczną próbek AG_PU i OG_PU wynoszącą ok 110°C nie prowadzono badań w wyższych temperaturach. Analizując wartości $T_{g\alpha}$ dla wszystkich próbek (oprócz AG_PU i OG_PU) stwierdzono, że wraz z dodatkiem większej ilości PEG400 w żywicach poliuretanowych zmniejsza się wartość temperatury zeszklenia. Wynikać to może z faktu, że PEG400 charakteryzuje się większą masą cząsteczkową oraz liniową



strukturą, w porównaniu do gliceryny. W **tabeli 14** przedstawiono wartości modułu zachowawczego (E') wyznaczone w temperaturze 25°C. Na podstawie analizy wartości modułu zachowawczego stwierdzono, że żywice otrzymane z wykorzystaniem biopoliolu AG oraz OG charakteryzują się największą sztywnością. Przedstawione przejścia fazowe są wyraźne co świadczy o wysokiej aktywności termicznej [231].



Rysunek 29. Krzywe modułu zachowawczego (E') i $\tan \delta$ żywic poliuretanowych.

Tabela 14. Zestawienie temperatur zeszklenia i modułu zachowawczego żywic poliuretanowych.

Nazwa próbki	T _{gβ} (°C)	T _{ga} (°C)	E' (MPa) at 25°C
AG_0,9PU	-45,0	-	1362,4
AG_PU	-36,4	-	839,9
AG_1,1PU	-42,3	-	901,8
AG_1,2PU	-40,5	-	651,6
AGP_0,9PU	-46,6	41,8	900,4
AGP_PU	-44,1	35,0	609,8
AGP_1,1PU	-47,0	43,2	325,2
AGP_1,2PU	-47,8	42,9	339,9
AP_0,9PU	-47,8	36,5	148,7
AP_PU	-51,2	39,5	114,9
AP_1,1PU	-48,5	37,9	76,3
AP_1,2PU	-45,5	33,5	62,4
OG_0,9PU	-53,0	-	1205,3
OG_PU	-52,5	-	505,1
OG_1,1PU	-22,4	-	1080,5
OG_1,2PU	-36,7	-	671,8
OGP_0,9PU	-50,0	79,2	643,6
OGP_PU	-47,8	71,2	665,3
OGP_1,1PU	-48,8	91,5	553,9
OGP_1,2PU	-48,9	92,0	351,8
OP_0,9PU	-46,6	67,8	426,4
OP_PU	-45,5	75,4	358,4
OP_1,1PU	-49,2	56,1	410,5
OP_1,2PU	-50,8	43,2	232,6

C. Otrzymywanie biokompozytów poliuretanowych z wykorzystaniem biopolioli przygotowanych z biomasy ligninocelulozowej i maty bazaltowej oraz zbadanie ich wpływu na właściwości mechaniczne, strukturę i palność

9. SUROWCE DO SYNTEZY BIAKOMPOZYTÓW

9.1. Surowce użyte do syntezy biokompozytów poliuretanowych

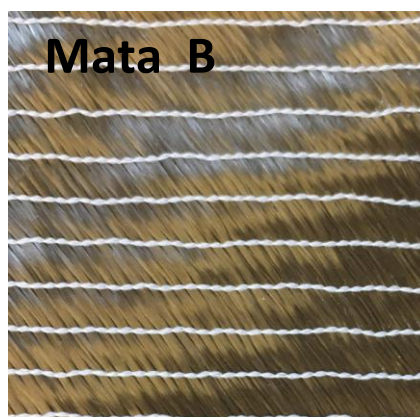
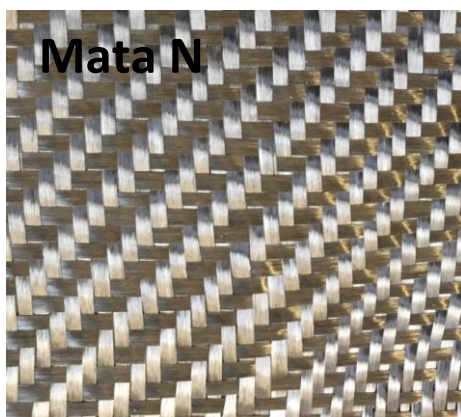
Do syntezy biokompozytów poliuretanowych wykorzystano surowce opisane w sekcji B, wykorzystując biopoliol AGP i OGP ze względu na odpowiednią do syntezy materiałów poliuretanowych liczbę hydroksylową, wysoki stopień konwersji biomasy, a także właściwości przetwórcze – odpowiednią lepkość. Dodatkowo w celu poprawy właściwości palnych jako uniepalniacz zastosowano 10% Roflam P, którego właściwości przedstawiono w **tabeli 15**.

Tabela 15. Właściwości uniepalniacza.

Próbka	Liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	Liczba kwasowa (mg KOH/g)	Lepkość (mPa·s w 25°C)	Zawartość wody (%)
Roflam P	-	max. 0,10	61-89	max. 0,10

Jako wzmocnienie matrycy żywicy poliuretanowej zastosowano matę bazaltową o dwóch różnych splotach przedstawioną na **rys. 30** zwaną w dalszej części jako N i B.

Rysunek 30. Wykorzystana mata bazaltowa N i B.



9.2. Synteza biokompozytów poliuretanowych

Biokompozyty poliuretanowe o zmniejszonej palności otrzymano postępując zgodnie z procedurą przygotowania żywicy opisaną w podrozdziale 7.2. Biokompozyty poliuretanowe otrzymano metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego przy stosunku molowym grup NCO do grup OH równym 1:1, który wybrano na podstawie najlepszych właściwości żywicy poliuretanowej. Do biokompozytów poliuretanowych zastosowano dwa rodzaje maty bazaltowej o przędzy przedstawionej na **rys. 30** oraz płynny uniepalniacz Roflam P (TCPP). Tkaniny bazaltowe charakteryzują się wysoką odpornością na czynniki termiczne, wysoką wytrzymałością mechaniczną oraz dobrymi właściwościami dźwiękoizolacyjnymi. Dodatkowo bazalt jest materiałem ekologicznym i nadaje się do recyklingu.

Dla każdego z biokompozytów przeprowadzono pomiar twardości, udarność i wytrzymałości na zginanie. Zbadano również wpływ starzenia termicznego i starzenia promieniami UV na dane parametry. W ostatnich latach do powierzchni Ziemi dociera coraz więcej promieni ultrafioletowych, powodując szereg problemów związanych ze starzeniem się materiałów. Zwłaszcza materiały polimerowe wystawione na działanie środowiska zewnętrznego przez długi czas narażone są na skrócenie ich żywotności, co jest bardzo niekorzystne szczególnie przy zastosowaniach zewnętrznych. Próbkę referencyjną stanowi materiał nie poddany żadnym czynnikom starzeniowym.

10. WYNIKI BADAŃ ORAZ DYSKUSJA

10.1. Właściwości mechaniczne biokompozytów

W **tabeli 16** zestawiono wartości twardości biokompozytów na bazie biopoliolu olchowego lub dębowego otrzymanych przez upłynnianie w mieszaninie gliceryny z poliglikolem etylenowym (AGP i OGP). Uzyskane wartości dla próbek referencyjnych są w zakresie 72- 80 °ShD. Zastosowanie maty bazaltowej w tym przypadku nie wnosi znaczących zmian, co również można zauważyć w przypadku uniepalniacza Roflam ®P, który działa także jako plastyfikator. Ważnym aspektem jest także fakt, iż starzenie



termiczne i UV nie wpływa na pogorszenie twardości otrzymanych materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników biokompozyty klasyfikuje się jako materiały sztywne.

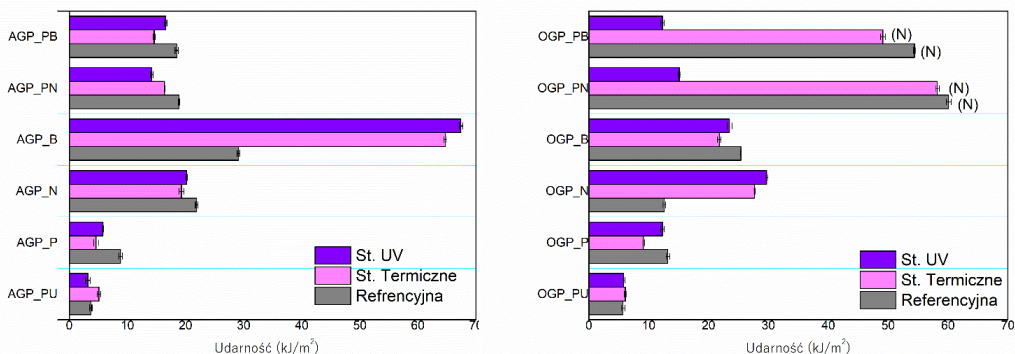
Tabela 16. Wyniki twardości biokompozytów.

Nazwa próbki	Referencyjna	Twardość (°ShD)	
		Starzenie termiczne	Starzenie UV
AGP_PU	78,3±1,1	78,5±1,2	77,9±1,2
AGP_P	78,5±1,2	78,3±1,4	77,7±1,1
AGP_N	76,5±2,0	76,3±1,1	76,2±1,4
AGP_B	75,1±1,4	77,3±1,2	76,5±1,1
AGP_PN	78,7±1,2	73,4±1,3	77,7±1,2
AGP_PB	72,6±1,8	73,4±1,4	70,7±1,5
OGP_PU	76,4±1,0	78,9±1,2	77,1±1,1
OGP_P	77,9±1,1	78,7±2,0	78,4±1,3
OGP_N	80,6±0,9	79,7±1,6	79,5±1,5
OGP_B	80,3±1,1	80,5±1,1	78,8±1,1
OGP_PN	79,4±1,3	73,4±1,4	75,8±1,2
OGP_PB	79,4±1,2	80,8±1,0	78,5±1,3

Odporność na uderzenia polimeru wzmocnionego włóknem jest ściśle związana zarówno z przyczepnością międzyfazową jak i właściwościami matrycy i włókna. Gdy kompozyty poddawane są gwałtownemu uderzeniu, energia uderzenia rozpraszana jest przez pękanie włókien i deformację matrycy. Analizując wyniki na **rys. 31** można zauważyć różnicę odporności materiału na złamanie przy uderzeniu wynikające z zastosowanego biopoliolu. Starzenie termiczne i starzenie UV w przypadku biokompozytów z matą i uniepalniaczem znacząco poprawia zdolność do pochłaniania energii, co może świadczyć o dosieciowaniu tych materiałów. W metodzie Charpy'go z młotem o energii 5J próbki te nie uległy pęknięciu. Dla porównania żywica poliuretanowa produkowana przez firmę Huntsman o nazwie RenCast FC 55 charakteryzuje się udarnością wynoszącą 9,5 kJ/m² co w przypadku otrzymanych próbek referencyjnych AGP_PU jest więcej o 5,8 kJ/m² i OGP_PU o 3,8 kJ/m². Natomiast modyfikacja uniepalniaczem i włóknem bazaltowym dla wszystkich biokompozytów wpłynęła na poprawę udarności. Dla biokompozytów otrzymanych z wykorzystaniem biopoliolu olchowego, najwyższą zdolność do pochłaniania energii wykazują materiały z matą B (AGP_B). Dla warunków standardowych jest to wzrost o 25,5 kJ/m², natomiast dla próbek poddanych starzeniu termicznemu i starzeniu UV odpowiednio 60 kJ/m² i 64



kJ/m^2 . Dodatkowa modyfikacja związkami zmniejszającymi palność zmniejsza zdolność pochłaniania energii, co może świadczyć, że TCPP zadziałał jak plastyfikator w otrzymanych biokompozytach.



Rysunek 31. Udarność biokompozytów w zależności od biopoliolu.

W **tabeli 17** zestawiono wartości wytrzymałości na zginanie otrzymanych biokompozytów. Na podstawie danych przedstawionych w tabeli zaobserwować można wyższą wytrzymałość na zginanie biokompozytów olchowych i dębowych modyfikowanych matą bazaltową i uniepalniaczem w stosunku do próbek AGP_PU i OGP_PU. Wynika to z zawartości włókien bazaltowych, które cechują się wysoką wytrzymałością mechaniczną i zdolnością do przenoszenia naprężeń. Dla biokompozytów otrzymanych z wykorzystaniem biopoliolu olchowego jest to wzrost z 36 MPa do 66 MPa dla materiału z matą bazaltową i uniepalniaczem co zostało zestawione w **tabeli 17**. W przypadku dębowych biokompozytów wzrost wynosi odpowiednio z 33 MPa do 67 MPa. Najwyższą wytrzymałością na zginanie po starzeniu w warunkach UV cechuje się biokompozyt z olchy i maty bazaltowej N oraz uniepalniacza, co może wskazywać na dobrze usieciowaną strukturę materiału oraz kompatybilność włókien z matrycą. Dla żywic poliuretanowych bez modyfikacji obserwuje się stabilne zachowanie mechaniczne w warunkach starzenia temperaturowego i ultrafioletowego. W przypadku modyfikacji tych materiałów właściwości mechaniczne te nie są już tak stabilne. Lepszymi parametrami

w porównaniu z biokompozytami olchowymi cechują się biokompozyty dębowe, wykazujące wyższą stabilność mechaniczną.

Tabela 17. Wartości wytrzymałości na zginanie biokompozytów.

Nazwa próbki	Wytrzymałość na zginanie (MPa)		
	Referencyjna	Starzenie termiczne	Starzenie UV
AGP_PU	36,3±1,1	39,1±0,8	40,5±0,7
AGP_P	36,0±0,7	39,1±0,4	36,5±0,5
AGP_N	55,3±0,6	62,9±1,0	66,1±0,4
AGP_B	66,4±1,2	53,2±0,3	65,5±0,8
AGP_PN	59,6±0,4	40,6±0,3	80,2±0,7
AGP_PB	48,4±0,8	40,7±0,2	52,3±1,1
OGP_PU	33,4±1,0	44,7±0,8	34,9±1,1
OGP_P	53,3±0,7	55,5±0,3	59,2±0,7
OGP_N	60,1±1,1	68,2±0,7	72,1±0,4
OGP_B	67,4±0,6	61,7±0,2	65,1±0,3
OGP_PN	48,0±0,4	49,3±0,5	48,9±0,3
OGP_PB	57,5±1,1	61,4±0,4	64,9±0,6

10.2. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych

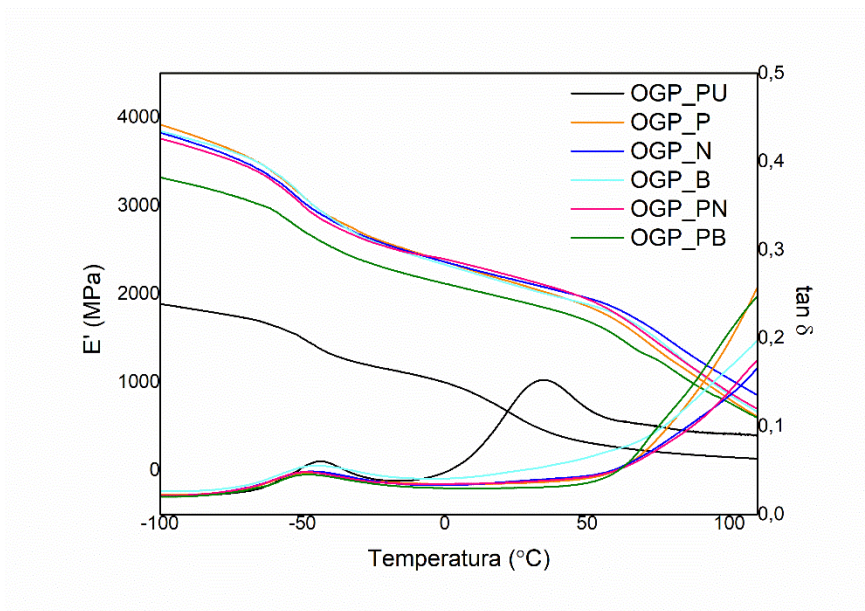
Wyniki analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych przedstawiono na **rys. 32** i **tabeli 18**. Żywiec poliuretanowe bez wzmocnienia charakteryzują się dwiema temperaturami zeszklenia, co zostało szerzej opisane w podrozdziale 8.4. Dodatek uniepalniacza oraz mat bazaltowych wpłynął na zwiększenie sztywności oraz przesunięcie T_{α} w stronę wyższych temperatur. Ze względu na stabilność termiczną żywic poliuretanowych wynoszącą ok 110°C nie prowadzono badań w wyższych temperaturach. Analizując wartości moduły zachowawczego w temperaturze 25°C stwierdzono, że dodatek uniepalniacza oraz mat bazaltowych spowodował jego trzykrotny wzrost. Podobny efekt wzmocnienia zaobserwowali Haris N. i in. [232] dla hybrydowych kompozytów poliestrowych wzmocnionych włóknem szklanym i bazaltowym. Wyniki badań dynamicznych właściwości mechanicznych wykazały wyższy moduł zachowawczy i moduł stratności w porównaniu do czystej matrycy. Wysoki moduł zachowawczy wskazuje, że włókno przyczynia się do poprawy właściwości elastycznych. Efekt wzmocnienia uzyskano również przez dodatek uniepalniacza do struktury żywicy. Spowodowane to mogło być

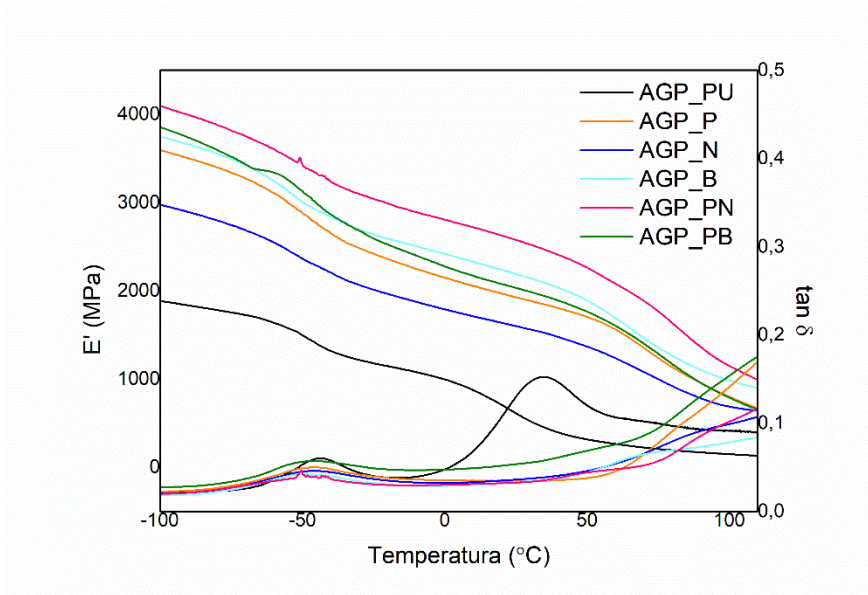


zmniejszeniem lepkości układu poliuretanowego, co wpłynęło korzystnie na zwiększenie homogenizacji, powodując utworzenie materiału o większej sztywności.

Tabela 18. Zestawienie temperatur zeszklenia i modułu zachowawczego biokompozytów.

Symbol próbki	$T_{g\beta}$ (°C)	T_{ga} (°C)	E' (MPa) at 25°C
AGP_PU	-44,1	35,0	609,8
AGP_P	-45,8	-	2119,2
AGP_N	-46,2	-	2154,1
AGP_B	-48,9	-	2091,3
AGP_PN	-46,2	-	2189,3
AGP_PB	-47,9	-	1923,8
OGP_PU	-47,8	71,2	665,3
OGP_P	-48,1	-	1926,7
OGP_N	-47,4	-	1600,1
OGP_B	-45,8	-	2191,3
OGP_PN	-48,5	-	2576,1
OGP_PB	-48,3	-	2033,3



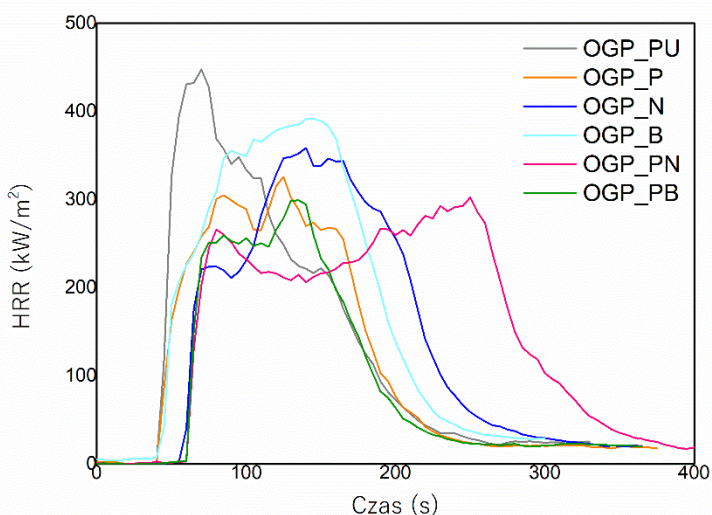
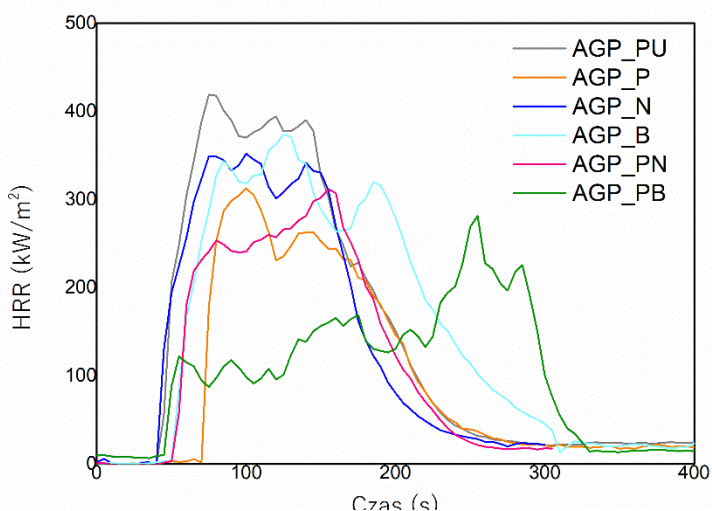


Rysunek 32. Krzywe modułu zachowawczego (E') i $\tan\delta$ biokompozytów.

10.3. Palność biokompozytów poliuretanowych

Bardzo ważna z aplikacyjnego punktu widzenia jest również palność materiałów poliuretanowych, ponieważ jest bezpośrednio powiązana z bezpieczeństwem zdrowia i życia ludzkiego. W celu określenia palności otrzymanych biokompozytów zostały one przebadane z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego. Wyniki badań kalorymetrycznych są ważne scharakteryzowania zachowania materiału pod wpływem ognia, ponieważ pozwalają na określenie bardzo wielu parametrów związanych ze spalaniem się materiału, takich jak m.in.: szybkość wydzielania ciepła (HRR), całkowita ilość wydzielanego ciepła (THR) i dymu (TSR) czy ilość wydzielonych gazów. Próbki poddawane były działaniu strumienia ciepła wynoszącego 50 kW/m^2 , który odpowiada intensywności strumienia działającego na materiał podczas pożaru. Wyniki przeprowadzonych testów zaprezentowano na **rys. 33** oraz w **tabeli 19**.





Rysunek 33. Szybkość wydzielania ciepła badanych biokompozytów.

Najważniejszym, pojedynczym parametrem opisującym bezpieczeństwo użycia materiału w kontekście pożaru jest szybkość wydzielania ciepła. Wiele różnych zmiennych opisujących pożar oraz jego rozprzestrzenianie się związanych jest z HRR. Szybkość wydzielania ciepła bezpośrednio wpływa na szybkość rozprzestrzeniania się



ognia, a więc i wielkość pożaru oraz na ilość spalonego materiału, ilość wydzielonych gazów i wiele innych parametrów. Na **rys. 33** zaprezentowano wartości HRR dla otrzymanych biokompozytów w trakcie trwania pomiaru. Badane materiały wykazują przebieg krzywych typowy dla materiałów zwęglających się, co związane jest z szybkim wzrostem HRR, aż do momentu utworzenia się zwęglonej warstwy na powierzchni materiału, co skutkuje zauważalnym spadkiem HRR i sukcesywnie ogranicza dalszy rozwój pożaru. Dalsze piki na krzywej HRR związane są z miejscowym pękaniem warstwy ochronnej i następującą w efekcie dyfuzją tlenu do wnętrza materiału. W obu przedstawionych przypadkach można zaobserwować, że ilość wydzielonego ciepła dla modyfikowanych materiałów poliuretanowych znacząco spada. Dodatkowo w przypadku próbki OGP_PN nastąpiło wydłużenie czasu zapłonu.

Równie istotnym parametrem jest całkowita ilość wydzielanego ciepła, która zależy również od przebiegu krzywej HRR, gdzie dla każdej zmodyfikowanej próbki zaobserwowano znaczący spadek. Największy spadek parametru HRR otrzymano dla modyfikacji zawierającej w biokompozycie uniepalniacz i matę bazaltową B wynoszący odpowiednio AGP_PB równy 93 % i OGP_PB równy 33%. W przypadku powyższej modyfikacji uzyskano również najniższą wartość THR. Miało to także wpływ na zwiększenie wielkości drugiego piku powstałego na skutek pęknięcia warstwy ochronnej. W efekcie materiały spalały się dłużej, co zwiększyło również ilość wydzielanych dymów.

Tabela 19. Parametry opisujące palność przygotowanych biokompozytów.

Próbka	pHRR ¹ , kW/m ²	THR ² , MJ/m ²	TSR ³ , m ² /m ²	COY _{av} ⁴ , kg/kg	CO ₂ Y _{av} ⁵ , kg/kg
AGP_PU	418,9±4,3	53,9±0,2	1731±4	0	5,1±0,1
AGP_P	312,5±2,2	37,6±0,3	1958±5	0	8,5±0,2
AGP_N	315,8±3,1	44,8±0,6	1470±3	0	4,6±0,1
AGP_B	373,6±4,7	58,4±0,5	2002±5	0	9,9±0,2
AGP_PN	311,9±2,1	38,5±0,5	2196±6	0	6,4±0,2
AGP_PB	282,2±1,7	22,1±0,3	2914±2	0	9,3±0,7
OGP_PU	447,7±2,0	43,6±0,5	1374±12	0	3,7±0,1
OGP_P	325,7±4,0	41,1±1,0	1962±10	0	37,0±0,1



OGP_N	358,5±3,2	72,5±1,2	1507±9	0	5,7±0,1
OGP_B	391,5±3,8	51,6±1,1	1266±8	0	3,2±0,2
OGP_PN	302,5±3,2	59,9±0,3	3181±7	0	2,93±0,1
OGP_PB	299,0±2,1	30,8±0,9	1438±7	0	4,83±0,1

¹ Wielkość pików szybkości wydzielania ciepła

² Ilość wydzielanego ciepła

³ Ilość wydzielanego dymu

⁴ Ilość wydzielonego tlenu węgla (II)

⁵ Ilość wydzielonego tlenu węgla (IV)

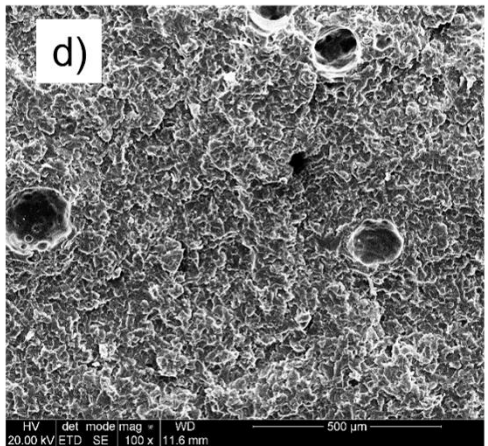
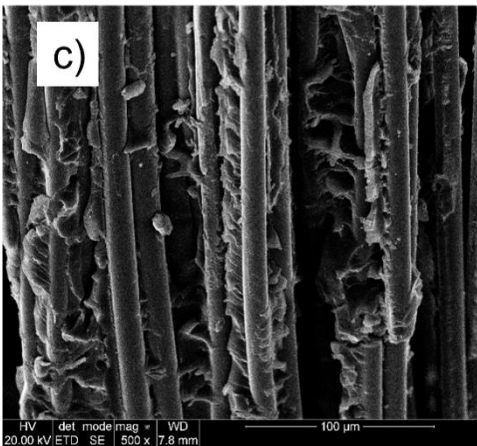
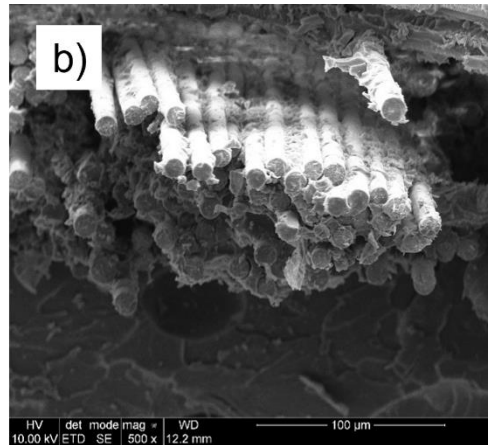
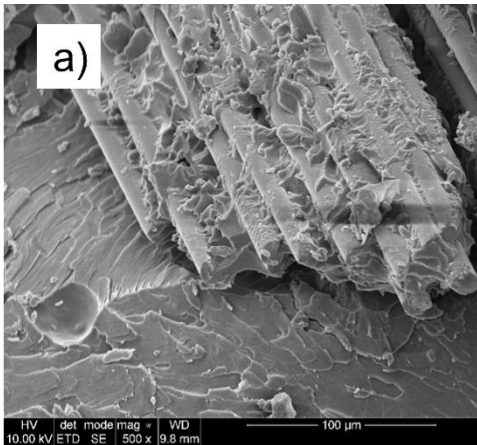
Dym jest mieszaniną dużej ilości gazowych produktów spalania substancji powstających w wyniku termicznego rozkładu materiału ulegającego spalaniu i jest to najbardziej szkodliwym czynnikiem podczas pożaru. Dlatego niższy wskaźnik wytwarzania dymu (TPR) wskazuje na wyższe bezpieczeństwo przeciwpożarowe. Szczególnie ważnym aspektem jest brak wydzielanego tlenu węgla (II), który jest związkami toksycznym i bardzo niebezpiecznym dla zdrowia i życia ludzkiego. W tym przypadku najkorzystniejsze właściwości wykazuje biokompozyt na bazie drzewa olchowego zmodyfikowany matą bazaltową N (AGP_N), gdzie uzyskano spadek wartości TSR o 261 m²/m².

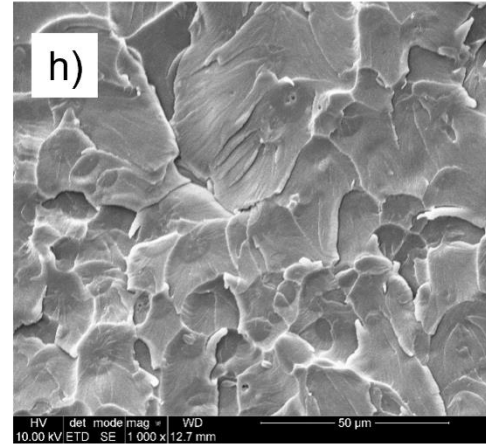
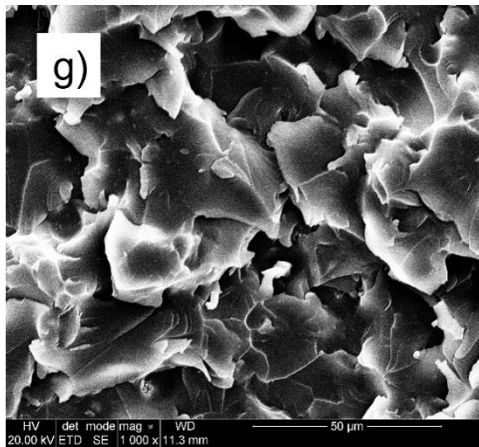
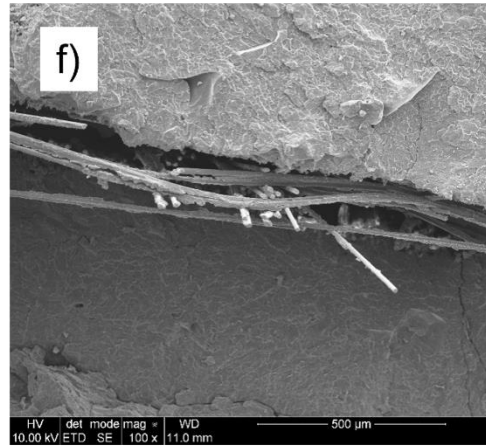
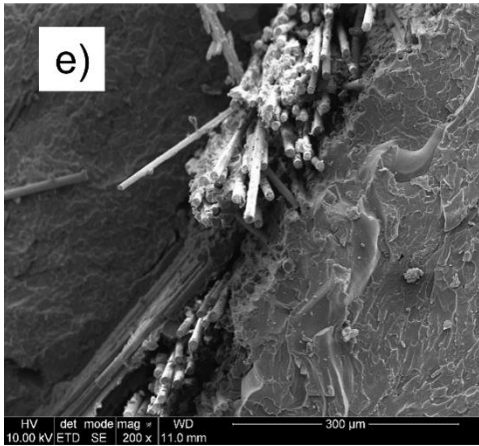
10.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologię fazową biokompozytów obserwowano za pomocą SEM. Na rysunku 20 przedstawiono kilka reprezentatywnych mikrografów SEM powierzchni pęknięć przy różnych powiększeniach. Mikrografie SEM powierzchni pęknięć wskazują na efektywną adhezję pomiędzy matrycą a włóknem bazaltowym. Świadczą o tym pozostałości matrycy na wiązках włókien (**rys. 34 a-c**). Ze względu na wysoką zawartość wody w biopoliolu zaobserwować można także pustki, pęcherzyki powietrza, lokalne spienienie próbki (**rys. 34 d**). Jest to spowodowane generowaniem CO₂ podczas reakcji izocyjanianu i wody resztkowej. Wynikać może to również z zatrzymywania się gazów w procesie utwardzania polimeru spowodowanym przez włókna. W wyniku czego następuje lokalna koncentracja naprężeń, co prowadzi do propagacji pęknięć



i obniżenia wytrzymałości na zginanie. Na rys. 34 e-f dla biokompozytów z matą bazaltową N widoczne jest włókno ułożone w dwóch kierunkach. Nie zaobserwowano różnic w morfologii fazowej pomiędzy biokompozytem olchowym, a dębowym. Widoczne natomiast jest wygładzenie powierzchni po dodatku uniepalniacza P do biokompozytu (rys. 34 g-h)





Rysunek 34. Zdjęcia SEM włókna bazaltowego w biokompozycje.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach zrealizowanej pracy doktorskiej opracowano materiały poliuretanowe o zmniejszonej palności z wykorzystaniem biomasy ligninocelulozowej.

W pierwszym etapie podjętych działań zsyntezowano biopoliole z wykorzystaniem biomasy drzewnej, porównując drewna miękkie (olchowe) i twarde (dębowe). W roli rozpuszczalnika zastosowano glicerynę, poliglikol etylenowy oraz ich mieszaninę. Uzyskane biopoliole analizowano pod kątem wydajności procesu, liczby hydroksylowej, właściwości reologicznych, a także cech strukturalnych stosując metodę (FTIR) i analizę ^{13}C oraz ^1H NMR. Ustalona optymalna temperatura upłynniania wynosiła 150°C przy czasie 6 godzin. Najbardziej istotną zaletą otrzymanych biopolioli jest fakt, iż są to surowce otrzymane w sposób przyjazny dla środowiska oparty na wykorzystaniu odpadu biomasy, który jest surowcem odnawialnym. W zależności od biomasy drzewnej i użytego rozpuszczalnika reakcja zachodziła z różną wydajnością. W zależności od zastosowanej biomasy i rozpuszczalnika biopoliole wykazywały różne właściwości reologiczne. Najkorzystniejszymi właściwościami charakteryzowały się biopoliole otrzymane w temperaturze 150°C , które wykorzystano w dalszej części badań.

Przy wykorzystaniu sześciu typów biopolioli i zastosowaniu czterech stosunków molowych NCO do OH otrzymano szereg żywic poliuretanowych. Przy syntezie żywic ilość biopoliolu wynosiła 90% wag. w stosunku do całości mieszaniny polioliowej; 10% wag. Mieszaniny polioliowej stanowił komercyjny polioliol Rokopol® M6000. Jako składnik izocyjanianowy zastosowano polimeryczny diizocyjanian difenylometanu (pMDI). Otrzymane żywice poliuretanowe klasyfikuje się jako materiały sztywne, a ich właściwości mechaniczne są zbliżone do właściwości handlowej żywicy poliuretanowej RenCast FC 52 firmy Huntsman. W analizie FTIR potwierdzono, reaktywność otrzymanych biopolioli z poliuretanem. Degradacja termiczna badanych materiałów przebiegała w dwóch etapach, a najwyższą stabilność termiczną wykazały AP_PU i OP_PU, co może wynikać z rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika upłynniania. Na



podstawie analizy wartości modułu zachowawczego stwierdzono, że żywice otrzymane z wykorzystaniem biopoliolu AG oraz OG charakteryzują się największą sztywnością. Ze względu na właściwości reologiczne do syntezy biokompozytów zastosowano dwa biopoliole: AGP_150 i OGP_150 otrzymując przy stosunku NCO do OH równym 1:1 zaplanowany materiał poliuretanowy.

W trzecim etapie działań do żywic poliuretanowych zastosowano handlowy uniepalniacz Roflam P oraz matę bazaltową o dwóch rodzajach splotów otrzymując biokompozyty. Ze względów aplikacyjnych zbadano także wpływ starzenia termicznego i UV na właściwości mechaniczne. Modyfikacja uniepalniaczem i włóknem bazaltowym wpłynęła na poprawę udarności biokompozytów, zaobserwowano także wzrost wytrzymałości na zginanie, co wynika z dobrej adhezji włókien bazaltowych w matrycy poliuretanowej. W celu określenia palności otrzymanych biokompozytów zostały one przebadane z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego. Badane materiały wykazują przebieg krzywych typowy dla materiałów zwęglających się, co związane jest z szybkim wzrostem szybkości wydzielania ciepła (HRR), aż do momentu utworzenia się zwęglonej warstwy na powierzchni materiału, co skutkuje zauważalnym spadkiem HRR i sukcesywnie ogranicza dalszy rozwój pożaru. Zaobserwowano także znaczący spadek ilości wydzielanego ciepła.

Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych badań z sukcesem udało się otrzymać biokompozyty poliuretanowe o zmniejszonej palności z wykorzystaniem biomasy ligninocelulozowej w postaci biopoliolu w ilości 90% wag. Upłynniona biomasa drzewna stanowi alternatywę dla polioli pochodzenia petrochemicznego do otrzymania wybranych materiałów poliuretanowych. Zastosowany uniepalniacz i mata bazaltowa tworzą bezpieczny materiał w zastosowaniach przeciwpożarowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.K. Melcer A., Klugmann-Radziemska E., Zagospodarowanie fazy glicerynowej z produkcji biopaliw, *Arch. Gospod. Odpad. i Ochr. Środowiska*. 13 (2011).
- [2] Y. Qian, Y. Zhou, M. Lu, X. Guo, D. Yang, H. Lou, X. Qiu, C.F. Guo, Direct Construction of Catechol Lignin for Engineering Long-Acting Conductive, Adhesive, and UV-Blocking Hydrogel Bioelectronics, *Small Methods*. 5 (2021) 2001311. <https://doi.org/10.1002/smt.202001311>.
- [3] B. Chen, C. He, M. Cao, X. Qiu, X. Ouyang, Y. Qian, Fabricating nickel phyllosilicate-like nanosheets to prepare a defect-rich catalyst for the one-pot conversion of lignin into hydrocarbons under mild conditions, *Green Chem.* 24 (2022) 846–857. <https://doi.org/10.1039/D1GC03909A>.
- [4] S. Sugiarto, R.R. Pong, Y.C. Tan, Y. Leow, T. Sathasivam, Q. Zhu, X.J. Loh, D. Kai, Advances in sustainable polymeric materials from lignocellulosic biomass, *Mater. Today Chem.* 26 (2022) 101022. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101022>.
- [5] V. Kumar, P. Binod, R. Sindhu, E. Gnansounou, V. Ahluwalia, Bioconversion of pentose sugars to value added chemicals and fuels: Recent trends, challenges and possibilities, *Bioresour. Technol.* 269 (2018) 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.042>.
- [6] K.S. Baig, Interaction of enzymes with lignocellulosic materials: causes, mechanism and influencing factors, *Bioresour. Bioprocess.* 7 (2020) 21. <https://doi.org/10.1186/s40643-020-00310-0>.
- [7] J. Yang, Y. Ching, C. Chuah, Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 751. <https://doi.org/10.3390/polym11050751>.
- [8] T. Yi, H. Zhao, Q. Mo, D. Pan, Y. Liu, L. Huang, H. Xu, B. Hu, H. Song, From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 5062. <https://doi.org/10.3390/ma13225062>.
- [9] A. Yousuf, D. Pirozzi, F. Sannino, Fundamentals of lignocellulosic biomass, in: *Lignocellul. Biomass to Liq. Biofuels*, Elsevier, 2020: pp. 1–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>.
- [10] M.B. Sticklen, Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol, *Nat. Rev. Genet.* 9 (2008) 433–443. <https://doi.org/10.1038/nrg2336>.
- [11] Y. Zeng, M.E. Himmel, S.-Y. Ding, Visualizing chemical functionality in plant cell walls, *Biotechnol. Biofuels.* 10 (2017) 263. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0953-3>.
- [12] T.I. Korányi, B. Fridrich, A. Pineda, K. Barta, Development of ‘Lignin-First’ Approaches for the Valorization of Lignocellulosic Biomass, *Molecules*. 25 (2020) 2815. <https://doi.org/10.3390/molecules25122815>.
- [13] S. Wang, W. Liu, D. Yang, X. Qiu, Highly Resilient Lignin-Containing Polyurethane Foam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 496–504. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05072>.
- [14] S.K. Gülsoy, H. Hafızoğlu, A. Kılıç Pekközlü, İ. Tümen, İ.E. Dönmez, H. Sivrikaya, Fiber properties of axis and scale of eleven different coniferous cones, *Ind. Crops Prod.* 109 (2017) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.044>.
- [15] W. Stelte, A.R. Sanadi, Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009)



- 11211–11219. <https://doi.org/10.1021/ie9011672>.
- [16] B. Bond, Wood Identification for Hardwood and Softwood Species Native to Tennessee, Agric. Ext. Serv. (2002) 16. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Wood+Identification+for+Hardwood+and+Softwood+Species+Native+to+Tennessee#0>.
- [17] K. Schulgasser, A. Witztum, How the relationship between density and shrinkage of wood depends on its microstructure, Wood Sci. Technol. 49 (2015) 389–401. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0699-7>.
- [18] R.J. Ross, F.P.L. USDA Forest Service., Wood handbook : wood as an engineering material, 2010. <https://doi.org/10.2737/FPL-GTR-190>.
- [19] R. Rowell, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, CRC Press, 2012. <https://doi.org/10.1201/b12487>.
- [20] E.W.J. Phillips, The Identification of Coniferous Woods by their Microscopic Structure., J. Linn. Soc. London, Bot. 52 (1941) 259–320. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8339.1941.tb01390.x>.
- [21] Y. Liu, Y. Nie, X. Lu, X. Zhang, H. He, F. Pan, L. Zhou, X. Liu, X. Ji, S. Zhang, Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products, Green Chem. 21 (2019) 3499–3535. <https://doi.org/10.1039/C9GC00473D>.
- [22] L. Zhang, X. Peng, L. Zhong, W. Chua, Z. Xiang, R. Sun, Lignocellulosic Biomass Derived Functional Materials: Synthesis and Applications in Biomedical Engineering, Curr. Med. Chem. 26 (2019) 2456–2474. <https://doi.org/10.2174/0929867324666170918122125>.
- [23] J. Yan, O. Oyediji, J.H. Leal, B.S. Donohoe, T.A. Semelsberger, C. Li, A.N. Hoover, E. Webb, E.A. Bose, Y. Zeng, C.L. Williams, K.D. Schaller, N. Sun, A.E. Ray, D. Tanjore, Characterizing Variability in Lignocellulosic Biomass: A Review, ACS Sustain. Chem. Eng. 8 (2020) 8059–8085. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06263>.
- [24] X. Wu, N. Luo, S. Xie, H. Zhang, Q. Zhang, F. Wang, Y. Wang, Photocatalytic transformations of lignocellulosic biomass into chemicals, Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 6198–6223. <https://doi.org/10.1039/D0CS00314J>.
- [25] V. Ashokkumar, R. Venkatkarthick, S. Jayashree, S. Chuetor, S. Dharmaraj, G. Kumar, W.-H. Chen, C. Ngamcharussrivichai, Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review, Bioresour. Technol. 344 (2022) 126195. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>.
- [26] F. Behrendt, Y. Neubauer, M. Oevermann, B. Wilmes, N. Zobel, Direct Liquefaction of Biomass, Chem. Eng. Technol. 31 (2008) 667–677. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800077>.
- [27] A. Demirbaş, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, Energy Convers. Manag. 41 (2000) 633–646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2).
- [28] S.S. Toor, H. Reddy, S. Deng, J. Hoffmann, D. Spangsmark, L.B. Madsen, J.B. Holm-Nielsen, L.A. Rosendahl, Hydrothermal liquefaction of Spirulina and Nannochloropsis salina under subcritical and supercritical water conditions, Bioresour. Technol. 131 (2013) 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.144>.
- [29] M. Zhou, T.L. Eberhardt, P. Xin, C.-Y. Hse, H. Pan, Liquefaction of Torrefied Wood using Microwave Irradiation, Energy & Fuels. 30 (2016) 5862–5869. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01004>.
- [30] S. Pang, Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals, Biotechnol. Adv. 37 (2019) 589–597. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.004>.



- [31] J. Akhtar, N.A.S. Amin, A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1615–1624. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.054>.
- [32] A. Dimitriadis, S. Bezergianni, Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 113–125. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.120>.
- [33] A. Demirbaş, Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass, *Energy Convers. Manag.* 41 (2000) 1601–1607. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00013-3).
- [34] H. Huang, X. Yuan, Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass, *Prog. Energy Combust. Sci.* 49 (2015) 59–80. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.01.003>.
- [35] C. Tian, B. Li, Z. Liu, Y. Zhang, H. Lu, Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 933–950. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.030>.
- [36] S.S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf, Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies, *Energy*. 36 (2011) 2328–2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>.
- [37] D. Janiszewska, I. Frąckowiak, K. Mytko, Exploitation of liquefied wood waste for binding recycled wood particleboards, *Holzforschung*. 70 (2016) 1135–1138. <https://doi.org/10.1515/hf-2016-0043>.
- [38] J. Long, W. Lou, L. Wang, B. Yin, X. Li, [C₄H₈SO₃Hmim]HSO₄ as an efficient catalyst for direct liquefaction of bagasse lignin: Decomposition properties of the inner structural units, *Chem. Eng. Sci.* 122 (2015) 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.026>.
- [39] K.M. Isa, T.A.T. Abdullah, U.F.M. Ali, Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1259–1268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.006>.
- [40] Y. Li, X. Luo, S. Hu, Lignocellulosic Biomass-Based Polyols for Polyurethane Applications, in: 2015: pp. 45–64. https://doi.org/10.1007/978-3-319-21539-6_3.
- [41] E.B. Hassan, M. Kim, H. Wan, Phenol-formaldehyde-type resins made from phenol-liquefied wood for the bonding of particleboard, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1436–1443. <https://doi.org/10.1002/app.29521>.
- [42] C. Pavier, A. Gandini, Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction, *Ind. Crops Prod.* 12 (2000) 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00039-4).
- [43] M. Jawaid, H.P.S. Abdul Khalil, Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>.
- [44] Z. Liu, F.-S. Zhang, Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 3498–3504. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.009>.
- [45] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7).
- [46] T. Väisänen, A. Haapala, R. Lappalainen, L. Tomppo, Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review, *Waste Manag.* 54 (2016) 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.037>.
- [47] Y. Qian, C. Zuo, J. Tan, J. He, Structural analysis of bio-oils from sub- and supercritical water liquefaction of woody biomass, *Energy*. 32 (2007) 196–202.



- <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.027>.
- [48] G. Yu, Z. Li, J. Li, Research into hydro-liquefaction of bamboo based on GPC, *For. Stud. China*. 12 (2010) 95–100. <https://doi.org/10.1007/s11632-010-0018-1>.
- [49] Y. Liu, X. Yuan, H. Huang, X. Wang, H. Wang, G. Zeng, Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production in mixed solvent (ethanol–water), *Fuel Process. Technol.* 112 (2013) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.005>.
- [50] S. Jin, H. Chen, Near-infrared analysis of the chemical composition of rice straw, *Ind. Crops Prod.* 26 (2007) 207–211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.03.004>.
- [51] L. Liang, Z. Mao, Y. Li, C. Wan, T. Wang, L. Zhang, L. Zhang, Liquefaction of crop residues for polyol production, *BioResources*. 1 (2006) 248–256. <https://doi.org/10.15376/biores.1.2.248-256>.
- [52] R. Briones, L. Serrano, R. Llano-ponte, J. Labidi, Polyols obtained from solvolysis liquefaction of biodiesel production solid residues, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.090>.
- [53] F. Chen, Z. Lu, Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 508–516. <https://doi.org/10.1002/app.29107>.
- [54] H. Wang, H.-Z. Chen, A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF), *J. Chinese Inst. Chem. Eng.* 38 (2007) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2006.10.004>.
- [55] D. Liu, Q. Li, A. Zhao, L. Song, P. Wu, Z. Yan, Hydro-liquefaction of sawdust and its three components in supercritical ethanol with [BMIM]Cl/NiCl₂ catalyst, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 921–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.052>.
- [56] N. Ozbay, A.S. Yargic, Liquefaction of oak tree bark with different biomass/phenol mass ratios and utilizing bio-based polyols for carbon foam production, in: 2017: p. 020039. <https://doi.org/10.1063/1.4975454>.
- [57] M.K. Jindal, M.K. Jha, Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Waste Furniture Sawdust to Bio-oil, *Indian Chem. Eng.* 58 (2016) 157–171. <https://doi.org/10.1080/00194506.2015.1006145>.
- [58] R. Briones, L. Serrano, J. Labidi, Valorization of some lignocellulosic agro-industrial residues to obtain biopolyols, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2012) 244–249. <https://doi.org/10.1002/jctb.2706>.
- [59] Y. Zhao, N. Yan, M. Feng, Polyurethane foams derived from liquefied mountain pine beetle-infested barks, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 2849–2858. <https://doi.org/10.1002/app.34806>.
- [60] N.F. Acero, Polyurethane foams from renewable and sustainable polyols, *Inst. Super. Tec. Lisboa Port.* (2014) 1–10.
- [61] Y. Lee, E.Y. Lee, Liquefaction of Red Pine Wood, *Pinus densiflora*, Biomass Using Peg-400-Blended Crude Glycerol for Biopolyol and Biopolyurethane Production, *J. Wood Chem. Technol.* 36 (2016) 353–364. <https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1156132>.
- [62] F. Hardi, M. Mäkelä, K. Yoshikawa, Non-catalytic Hydrothermal Liquefaction of Biomass: An Experimental Design Approach, *Energy Procedia*. 105 (2017) 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.282>.
- [63] F. Budija, Č. Tavzes, L. Zupančič-Kralj, M. Petrič, Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3316–3323. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.004>.
- [64] J. D'Souza, N. Yan, Producing Bark-based Polyols through Liquefaction: Effect of



Liquefaction Temperature, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 534–540.
<https://doi.org/10.1021/sc400013e>.

- [65] Y. Kurimoto, A. Koizumi, S. Doi, Y. Tamura, H. Ono, Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood, *Biomass and Bioenergy*. 21 (2001) 381–390.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00041-1).
- [66] R. Mori, Inorganic – organic hybrid biodegradable polyurethane resin derived from liquefied Sakura wood, *Wood Sci. Technol.* 49 (2015) 507–516.
<https://doi.org/10.1007/s00226-015-0707-y>.
- [67] S. Daneshvar, R. Behrooz, S.K. Najafi, G. Mir, M. Sadeghi, Characterization of Polyurethane Wood Adhesive Prepared from Liquefied Sawdust by Ethylene Carbonate, *BioResources*. 14 (2019) 796–815. <https://doi.org/10.15376/biores.14.1.796-815>.
- [68] J. Zhang, N. Hori, A. Takemura, Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio- based polyurethane foams by the obtained polyols, *Ind. Crop. Prod.* 138 (2019) 111455. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.06.018>.
- [69] W. Lee, E.-S. Kuo, C.-Y. Chao, Y.-P. Kao, Properties of polyurethane (PUR) films prepared from liquefied wood (LW) and ethylene glycol (EG), *Holzforschung*. 69 (2015) 547–554. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0142>.
- [70] H. Pan, Z. Zheng, C.Y. Hse, Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its application in preparation of polyurethane (PU) foams, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 70 (2012) 461–470. <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0567-6>.
- [71] W. Lee, M. Lin, Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 23–31. <https://doi.org/10.1002/app.28007>.
- [72] Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi, Y. Tamura, Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, *Bioresour. Technol.* 74 (2000) 151–157. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00009-2).
- [73] D. Yue, O. Oribayo, G.L. Rempel, Q. Pan, Liquefaction of waste pine wood and its application in the synthesis of a flame retardant polyurethane foam, *RSC Adv.* 7 (2017) 30334–30344. <https://doi.org/10.1039/C7RA03546B>.
- [74] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352–418.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>.
- [75] R. Narayan, D.K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju, N.N. Mallikarjuna, T.M. Aminabhavi, Synthesis and characterization of crosslinked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 368–380.
<https://doi.org/10.1002/app.22430>.
- [76] A.A. Caraculacu, S. Coseri, Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 799–851.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00033-2).
- [77] P. Taylor, Z.S. Petrovi, Polyurethanes from Vegetable Oils, *Polym. Rev.* 48 (2008) 37–41. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>.
- [78] E. Głowińska, J. Datta, Bio polyetherurethane composites with high content of natural ingredients: hydroxylated soybean oil based polyol, bio glycol and microcrystalline cellulose, *Cellulose*. 23 (2016) 581–592. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0825-6>.
- [79] P. Parcheta, E. Głowińska, J. Datta, Effect of bio-based components on the chemical structure, thermal stability and mechanical properties of green thermoplastic



- polyurethane elastomers, *Eur. Polym. J.* 123 (2020) 109422.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109422>.
- [80] P. Kasprzyk, E. Głowińska, J. Datta, Structure and properties comparison of poly(ether-urethane)s based on nonpetrochemical and petrochemical polyols obtained by solvent free two-step method, *Eur. Polym. J.* 157 (2021) 110673.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110673>.
- [81] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, P. Krawczak, Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 487–509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>.
- [82] B.N. Melo, V.M.D. Pasa, Thermal and morphological study of polyurethanes based on Eucalyptus tar pitch and castor oil, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 3287–3291.
<https://doi.org/10.1002/app.20278>.
- [83] R.C.S. Araújo, V.M.D. Pasa, Mechanical and thermal properties of polyurethane elastomers based on hydroxyl-terminated polybutadienes and biopitch, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 759–766. <https://doi.org/10.1002/app.11526>.
- [84] B.N. Melo, V.M.D. Pasa, Composites based on eucalyptus tar pitch/castor oil polyurethane and short sisal fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 3797–3802.
<https://doi.org/10.1002/app.12424>.
- [85] S. Gao, L. Zhang, Semi-interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and nitrokonjac glucomannan, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 2076–2083.
<https://doi.org/10.1002/app.1641>.
- [86] S. Gao, L. Zhang, Q. Huang, Effect of the synthesis route on the structure and properties of polyurethane/nitrokonjac glucomannan semi-interpenetrating polymer networks, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 1948–1954.
<https://doi.org/10.1002/app.12883>.
- [87] K.-T. Lu, C.-T. Liu, H.-L. Lee, Effect of nitrocellulose on the properties of PU-NC semi-IPN wood coatings, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 2157–2162.
<https://doi.org/10.1002/app.12396>.
- [88] J. Huang, L. Zhang, Structure and properties of regenerated cellulose films coated with polyurethane-nitrolignin graft-IPNs coating, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 1799–1806.
<https://doi.org/10.1002/app.11202>.
- [89] L. Zhang, J. Huang, Effects of hard-segment compositions on properties of polyurethane-nitrolignin films, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 3251–3259.
<https://doi.org/10.1002/app.1780>.
- [90] X. Cao, L. Zhang, Effects of Molecular Weight on the Miscibility and Properties of Polyurethane/Benzyl Starch Semi-Interpenetrating Polymer Networks, *Biomacromolecules.* 6 (2005) 671–677. <https://doi.org/10.1021/bm0495598>.
- [91] H. Yeganeh, P. Hojati-Talemi, Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol), *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.10.011>.
- [92] R.V. Silva, D. Spinelli, W.W. Bose Filho, S. Claro Neto, G.O. Chierice, J.R. Tarpani, Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1328–1335. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.012>.
- [93] M. Evtiouguina, A. Barros-Timmons, J.J. Cruz-Pinto, C.P. Neto, M.N. Belgacem, A. Gandini, Oxypropylation of Cork and the Use of the Ensuing Polyols in Polyurethane Formulations, *Biomacromolecules.* 3 (2002) 57–62.
<https://doi.org/10.1021/bm010100c>.
- [94] H.P. Bhunia, R.N. Jana, A. Basak, S. Lenka, G.B. Nando, Synthesis of polyurethane from cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable resource, *J. Polym. Sci. Part A*

Polym. Chem. 36 (1998) 391–400. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199802\)36:3<391::AID-POLA3>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199802)36:3<391::AID-POLA3>3.0.CO;2-V).

- [95] K.I. Suresh, V.S. Kishanprasad, Synthesis, Structure, and Properties of Novel Polyols from Cardanol and Developed Polyurethanes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4504–4512. <https://doi.org/10.1021/ie0488750>.
- [96] G. Malucelli, A. Priola, F. Ferrero, A. Quaglia, M. Frigione, C. Carfagna, Polyurethane resin-based adhesives : curing reaction and properties of cured systems, 25 (2005) 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.04.003>.
- [97] S. Hucić, I. Javni, Z.S. Petrovic, Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.05.020>.
- [98] S. Dutta, N. Karak, Effect of the NCO/OH ratio on the properties of Mesua Ferrea L. seed oil-modified polyurethane resins, *Polym. Int.* 55 (2006) 49–56. <https://doi.org/10.1002/pi.1914>.
- [99] J. Zieliński, Blendy i kompozyty polimerowe, *Polimery/Polymers.* 47 (2002) 305–309.
- [100] O. Erol, B.M. Powers, M. Keefe, Effects of weave architecture and mesoscale material properties on the macroscale mechanical response of advanced woven fabrics, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 101 (2017) 554–566. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.016>.
- [101] R. V. Silva, M.M. Ueki, D. Spinelli, W.W. Bose Filho, J.R. Tarpani, Thermal, mechanical, and hygroscopic behavior of sisal fiber/polyurethane resin-based composites, *J. Reinf. Plast. Compos.* 29 (2010) 1399–1417. <https://doi.org/10.1177/0731684409102986>.
- [102] T. Sathishkumar, J. Naveen, S. Satheeshkumar, Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review, *J. Reinf. Plast. Compos.* 33 (2014) 454–471. <https://doi.org/10.1177/0731684413516393>.
- [103] O.A. Cevallos, R.S. Olivito, Effects of fabric parameters on the tensile behaviour of sustainable cementitious composites, *Compos. Part B Eng.* 69 (2015) 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.004>.
- [104] J. Meredith, S.R. Coles, R. Powe, E. Collings, S. Cozien-Cazuc, B. Weager, J. Müssig, K. Kirwan, On the static and dynamic properties of flax and Cordenka epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 80 (2013) 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.03.003>.
- [105] A. Le Duigou, J.M. Deux, P. Davies, C. Baley, PLLA/flax mat/balsa bio-sandwich manufacture and mechanical properties, *Appl. Compos. Mater.* 18 (2011) 421–438. <https://doi.org/10.1007/s10443-010-9173-8>.
- [106] J. Militký, V. Kovačič, J. Rubnerová, Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers, *Eng. Fract. Mech.* 69 (2002) 1025–1033. [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00119-9).
- [107] J. Militky, V. Kovacic, Ultimate Mechanical Properties of Basalt Filaments, *Text. Res. J.* 66 (1996) 225–229. <https://doi.org/10.1177/004051759606600407>.
- [108] T. Deák, T. Czigány, Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison, *Text. Res. J.* 79 (2009) 645–651. <https://doi.org/10.1177/0040517508095597>.
- [109] B. Wei, H. Cao, S. Song, RETRACTED: Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 4708–4715. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.021>.
- [110] F.M. Kogan, O. V Nikitina, Solubility of chrysotile asbestos and basalt fibers in relation to their fibrogenic and carcinogenic action., *Environ. Health Perspect.* 102 (1994) 205–



206. <https://doi.org/10.1289/ehp.94102s5205>.
- [111] E. Quagliarini, F. Monni, S. Lenci, F. Bondioli, Tensile characterization of basalt fiber rods and ropes: A first contribution, *Constr. Build. Mater.* 34 (2012) 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.080>.
- [112] E.E. McConnell, O. Kamstrup, R. Musselman, T.W. Hesterberg, J. Chevalier, W.C. Müller, P. Thevenaz, Chronic Inhalation Study of Size-Separated Rock and Slag Wool Insulation Fibers in Fischer 344/N Rats, *Inhal. Toxicol.* 6 (1994) 571–614. <https://doi.org/10.3109/08958379409003042>.
- [113] V. Fiore, G. Di Bella, A. Valenza, Glass-basalt/epoxy hybrid composites for marine applications, *Mater. Des.* 32 (2011) 2091–2099. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.043>.
- [114] B. Wei, H. Cao, S. Song, Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment, *Mater. Des.* 31 (2010) 4244–4250. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.009>.
- [115] J. Sim, C. Park, D.Y. Moon, Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures, *Compos. Part B Eng.* 36 (2005) 504–512. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2005.02.002>.
- [116] C. Scheffler, T. Förster, E. Mäder, G. Heinrich, S. Hempel, V. Mechtcherine, Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 2588–2595. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.09.018>.
- [117] L. Zhu, B. Sun, B. Gu, Frequency features of basalt filament tows under quasi-static and high strain rate tension, *J. Compos. Mater.* 46 (2012) 1285–1293. <https://doi.org/10.1177/0021998311417648>.
- [118] A.G. Novitskii, High-Temperature Heat-Insulating Materials Based on Fibers from Basalt-Type Rock Materials, *Refract. Ind. Ceram.* 45 (2004) 144–146. <https://doi.org/10.1023/B:REFR.0000029624.43008.ef>.
- [119] L. Hao, W. Yu, Comparison of thermal protective performance of aluminized fabrics of basalt fiber and glass fiber, *Fire Mater.* 35 (2011) 553–560. <https://doi.org/10.1002/fam.1073>.
- [120] L.C. Hao, W.D. Yu, Evaluation of thermal protective performance of basalt fiber nonwoven fabrics, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 551–555. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0179-0>.
- [121] J.H. Lee, K.Y. Rhee, S.J. Park, The tensile and thermal properties of modified CNT-reinforced basalt/epoxy composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 6838–6843. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.080>.
- [122] G. Campione, L. La Mendola, A. Monaco, A. Valenza, V. Fiore, Behavior in compression of concrete cylinders externally wrapped with basalt fibers, *Compos. Part B Eng.* 69 (2015) 576–586. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.008>.
- [123] V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, A. Valenza, A review on basalt fibre and its composites, *Compos. Part B Eng.* 74 (2015) 74–94. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.034>.
- [124] G. Alaimo, A. Valenza, D. Enea, V. Fiore, The durability of basalt fibres reinforced polymer (BFRP) panels for cladding, *Mater. Struct. Constr.* 49 (2016) 2053–2064. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0633-3>.
- [125] V. Lopresto, C. Leone, I. De Iorio, Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic, *Compos. Part B Eng.* 42 (2011) 717–723. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.030>.
- [126] S. Carmisciano, I.M. De Rosa, F. Sarasini, A. Tamburrano, M. Valente, Basalt woven



fiber reinforced vinylester composites: Flexural and electrical properties, *Mater. Des.* 32 (2011) 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.06.042>.

- [127] P. Larrinaga, C. Chastre, H.C. Biscaia, J.T. San-José, Experimental and numerical modeling of basalt textile reinforced mortar behavior under uniaxial tensile stress, *Mater. Des.* 55 (2014) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.050>.
- [128] M.T. Dehkordi, H. Nosrati, M.M. Shokrieh, G. Minak, D. Ghelli, Low velocity impact properties of intra-ply hybrid composites based on basalt and nylon woven fabrics, *Mater. Des.* 31 (2010) 3835–3844. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.03.033>.
- [129] A. Dorigato, A. Pegoretti, Fatigue resistance of basalt fibers-reinforced laminates, *J. Compos. Mater.* 46 (2012) 1773–1785. <https://doi.org/10.1177/0021998311425620>.
- [130] He Chenghong, Li Yubin, Zhang Zuoguang, Sun Zhijie, Impact Damage Modes and Residual Flexural Properties of Composites Beam, *J. Reinf. Plast. Compos.* 27 (2008) 1163–1175. <https://doi.org/10.1177/0731684407087077>.
- [131] H. Kim, Enhancement of thermal and physical properties of epoxy composite reinforced with basalt fiber, *Fibers Polym.* 14 (2013) 1311–1316. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-1311-0>.
- [132] J.M. España, M.D. Samper, E. Fages, L. Sánchez-Nácher, R. Balart, Investigation of the effect of different silane coupling agents on mechanical performance of basalt fiber composite laminates with biobased epoxy matrices, *Polym. Compos.* 34 (2013) 376–381. <https://doi.org/10.1002/pc.22421>.
- [133] R. Eslami-Farsani, S.M. Reza Khalili, Z. Hedayatnasab, N. Soleimani, Influence of thermal conditions on the tensile properties of basalt fiber reinforced polypropylene-clay nanocomposites, *Mater. Des.* 53 (2014) 540–549. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.012>.
- [134] L. Yan, N. Chouw, Natural FRP tube confined fibre reinforced concrete under pure axial compression: A comparison with glass/carbon FRP, *Thin-Walled Struct.* 82 (2014) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2014.04.013>.
- [135] L. Shi, G. Song, P. Li, X. Li, D. Pan, Y. Huang, L. Ma, Z. Guo, Enhancing interfacial performance of epoxy resin composites via in-situ nucleophilic addition polymerization modification of carbon fibers with hyperbranched polyimidazole, *Compos. Sci. Technol.* 201 (2021) 108522. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108522>.
- [136] C. Wu, S. Cao, Y.J. Zhao, H. Qi, X. Liu, G. Liu, J. Guo, H.N. Li, Preheating assisted wire EDM of semi-conductive CFRPs: Principle and anisotropy, *J. Mater. Process. Technol.* 288 (2021) 116915. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116915>.
- [137] N. Forintos, T. Czigany, Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers – A short review, *Compos. Part B Eng.* 162 (2019) 331–343. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.098>.
- [138] J. Yu, Z. Cui, J. Lu, J. Zhao, Y. Zhang, G. Fan, S. Liu, Y. He, Y. Yu, D. Qi, Integrated hierarchical macrostructures of flexible basalt fiber composites with tunable electromagnetic interference (EMI) shielding and rapid electrothermal response, *Compos. Part B Eng.* 224 (2021) 109193. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109193>.
- [139] S. Kumar, K. Singh, Tribological behaviour of fibre-reinforced thermoset polymer composites: A review, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* 234 (2020) 1439–1449. <https://doi.org/10.1177/1464420720941554>.
- [140] G. Mittal, K.Y. Rhee, V. Mišković-Stanković, D. Hui, Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications, *Compos. Part B Eng.* 138 (2018) 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.028>.



- [141] B. Song, T. Wang, L. Wang, H. Liu, X. Mai, X. Wang, N. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Lu, E.K. Wujcik, Z. Guo, Interfacially reinforced carbon fiber/epoxy composite laminates via in-situ synthesized graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), *Compos. Part B Eng.* 158 (2019) 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.081>.
- [142] H. Chen, C. Deng, Z.-Y. Zhao, L. Wan, A.-H. Yang, Y.-Z. Wang, Novel piperazine-containing oligomer as flame retardant and crystallization induction additive for thermoplastics polyurethane, *Chem. Eng. J.* 400 (2020) 125941. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125941>.
- [143] H. Wang, S. Li, Z. Zhu, X. Yin, L. Wang, Y. Weng, X. Wang, A novel DOPO-based flame retardant containing benzimidazolone structure with high charring ability towards low flammability and smoke epoxy resins, *Polym. Degrad. Stab.* 183 (2021) 109426. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109426>.
- [144] X. Zhao, L. Chen, D.-F. Li, T. Fu, L. He, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, Biomimetic construction peanut-leaf structure on ammonium polyphosphate surface: Improving its compatibility with poly(lactic acid) and flame-retardant efficiency simultaneously, *Chem. Eng. J.* 412 (2021) 128737. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128737>.
- [145] Y.-O. Kim, J. Cho, Y.N. Kim, K.W. Kim, B.W. Lee, J.W. Kim, M. Kim, Y.C. Jung, Recyclable, flame-retardant and smoke-suppressing tannic acid-based carbon-fiber-reinforced plastic, *Compos. Part B Eng.* 197 (2020) 108173. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108173>.
- [146] J. Chen, J. Wang, A. Ding, A. Ni, H. Chen, Flame retardancy and mechanical properties of glass fibre reinforced polyethylene composites filled with novel intumescent flame retardant, *Compos. Part B Eng.* 179 (2019) 107555. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107555>.
- [147] M. Kamble, A.S. Lakhnot, S.F. Bartolucci, A.G. Littlefield, C.R. Picu, N. Koratkar, Improvement in fatigue life of carbon fibre reinforced polymer composites via a Nano-Silica Modified Matrix, *Carbon N. Y.* 170 (2020) 220–224. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.029>.
- [148] S. Huo, P. Song, B. Yu, S. Ran, V.S. Chevali, L. Liu, Z. Fang, H. Wang, Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives, *Prog. Polym. Sci.* 114 (2021) 101366. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101366>.
- [149] L. Wan, C. Deng, H. Chen, Z.-Y. Zhao, S.-C. Huang, W.-C. Wei, A.-H. Yang, H.-B. Zhao, Y.-Z. Wang, Flame-retarded thermoplastic polyurethane elastomer: From organic materials to nanocomposites and new prospects, *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 129314. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129314>.
- [150] M.E. Mngomezulu, M.J. John, V. Jacobs, A.S. Luyt, Review on flammability of biofibres and biocomposites, *Carbohydr. Polym.* 111 (2014) 149–182. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.071>.
- [151] G. Sanchez-Olivares, S. Rabe, R. Pérez-Chávez, F. Calderas, B. Schartel, Industrial-waste agave fibres in flame-retarded thermoplastic starch biocomposites, *Compos. Part B Eng.* 177 (2019) 107370. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107370>.
- [152] S. Zhang, A.R. Horrocks, A review of flame retardant polypropylene fibres, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1517–1538. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.09.001>.
- [153] M. Kim, J. Choe, D.G. Lee, Development of the fire retardant glass fabric/carbonized phenolic composite, *Compos. Struct.* 148 (2016) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.04.003>.
- [154] H.-S. Kil, S. Lee, High flame retardancy of oxidized polyacrylonitrile fibers prepared by effective plasma-assisted thermal stabilization and electron-beam irradiation,



- Compos. Part B Eng. 178 (2019) 107458.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107458>.
- [155] H. Yang, J. Gong, X. Wen, J. Xue, Q. Chen, Z. Jiang, N. Tian, T. Tang, Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites, *Compos. Sci. Technol.* 113 (2015) 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.03.013>.
- [156] Y.M. Ghazzawi, A.F. Osorio, M.T. Heitzmann, Fire performance of continuous glass fibre reinforced polycarbonate composites: The effect of fibre architecture on the fire properties of polycarbonate composites, *J. Compos. Mater.* 53 (2019) 1705–1715. <https://doi.org/10.1177/0021998318808052>.
- [157] L. Atabek Savas, A. Mutlu, A.S. Dike, U. Tayfun, M. Dogan, Effect of carbon fiber amount and length on flame retardant and mechanical properties of intumescent polypropylene composites, *J. Compos. Mater.* 52 (2018) 519–530. <https://doi.org/10.1177/0021998317710319>.
- [158] Y.M. Ghazzawi, A.F. Osorio, M.T. Heitzmann, The effect of fibre length and fibre type on the fire performance of thermoplastic composites: The behaviour of polycarbonate as an example of a charring matrix, *Constr. Build. Mater.* 234 (2020) 117889. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117889>.
- [159] S. Eibl, D. Swanson, Influence of out-of-plane fiber orientation on reaction-to-fire properties of carbon fiber reinforced polymer matrix composites, *Fire Mater.* 42 (2018) 234–243. <https://doi.org/10.1002/fam.2484>.
- [160] K. Grigoriou, A.P. Mouritz, Influence of ply stacking pattern on the structural properties of quasi-isotropic carbon-epoxy laminates in fire, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 99 (2017) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.04.008>.
- [161] G. Gardiner, Measuring and improving fire resistance in composites, (2019) <https://www.compositesworld.com/articles/measuring>.
- [162] C. Katsoulis, B.K. Kandola, P. Myler, E. Kandare, Post-fire flexural performance of epoxy-nanocomposite matrix glass fibre composites containing conventional flame retardants, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 43 (2012) 1389–1399. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.009>.
- [163] C. Zhu, J. Li, M. Clement, X. Yi, C. Rudd, X. Liu, The effect of intumescent mat on post-fire performance of carbon fibre reinforced composites, *J. Fire Sci.* 37 (2019) 257–272. <https://doi.org/10.1177/0734904119849395>.
- [164] H. Li, E. Kandare, S. Li, Y. Wang, B.K. Kandola, P. Myler, A.R. Horrocks, Integrated thermal, micro- and macro-mechanical modelling of post-fire flexural behaviour of flame-retarded glass/epoxy composites, *Comput. Mater. Sci.* 59 (2012) 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.026>.
- [165] F. Karaer Özmen, M.E. Üreyen, A.S. Koparal, Cleaner production of flame-retardant-glass reinforced epoxy resin composite for aviation and reducing smoke toxicity, *J. Clean. Prod.* 276 (2020) 124065. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124065>.
- [166] A. Moriyama, T. Hasegawa, C. Nagaya, K. Hamada, T. Himaki, M. Murakami, M. Horie, J. Takahashi, H. Iwahashi, H. Moritomi, Assessment of harmfulness and biological effect of carbon fiber dust generated during new carbon fiber recycling method, *J. Hazard. Mater.* 378 (2019) 120777. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120777>.
- [167] S. Eibl, Potential for the formation of respirable fibers in carbon fiber reinforced plastic materials after combustion, *Fire Mater.* 41 (2017) 808–816. <https://doi.org/10.1002/fam.2423>.
- [168] L. Greiner, M. Döring, S. Eibl, Prevention of the formation of respirable fibers in



carbon fiber reinforced epoxy resins during combustion by phosphorus or silicon containing flame retardants, *Polym. Degrad. Stab.* 185 (2021) 109497.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109497>.

- [169] D. Żuchowska, *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa, 2000.
- [170] C. Wilkie, A.B. Morgan, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2012.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010316\)40:6<9823](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823).
- [171] S.Y. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1661–1712.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00018-7).
- [172] X.-H. Shi, L. Chen, B.-W. Liu, J.-W. Long, Y.-J. Xu, Y.-Z. Wang, Carbon Fibers Decorated by Polyelectrolyte Complexes Toward Their Epoxy Resin Composites with High Fire Safety, *Chinese J. Polym. Sci.* 36 (2018) 1375–1384.
<https://doi.org/10.1007/s10118-018-2164-1>.
- [173] Á. Pomázi, A. Toldy, Particle Distribution of Solid Flame Retardants in Infusion Moulded Composites, *Polymers (Basel)*. 9 (2017) 250.
<https://doi.org/10.3390/polym9070250>.
- [174] B.K. Kandola, L. Krishnan, J.R. Ebdon, P. Myler, Structure-property relationships in structural glass fibre reinforced composites from unsaturated polyester and inherently fire retardant phenolic resin matrix blends, *Compos. Part B Eng.* 182 (2020) 107607.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107607>.
- [175] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 63 (2009) 100–125. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>.
- [176] M.N. Prabhakar, A.U.R. Shah, J.-I. Song, A Review on the Flammability and Flame Retardant Properties of Natural Fibers and Polymer Matrix Based Composites, *Compos. Res.* 28 (2015) 29–39. <https://doi.org/10.7234/composres.2015.28.2.029>.
- [177] A. Elsabbagh, T. Attia, A. Ramzy, L. Steuernagel, G. Ziegmann, Towards selection chart of flame retardants for natural fibre reinforced polypropylene composites, *Compos. Part B Eng.* 141 (2018) 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.020>.
- [178] R.M. Perez, J.K.W. Sandler, V. Altstädt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, M. Döring, Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical properties of DGEBA cured with 4,4'-DDS, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 341–353. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2720-2>.
- [179] J. Jiang, Y. Cheng, Y. Liu, Q. Wang, Y. He, B. Wang, Intergrowth charring for flame-retardant glass fabric-reinforced epoxy resin composites, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 4284–4290. <https://doi.org/10.1039/C4TA06486K>.
- [180] L. Liu, Y. Liu, Y. Han, Y. Liu, Q. Wang, Interfacial charring method to overcome the wicking action in glass fiber-reinforced polypropylene composite, *Compos. Sci. Technol.* 121 (2015) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.09.006>.
- [181] Y. Han, Y. Xu, Y. Liu, Q. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, An efficient interfacial flame-resistance mode to prepare glass fiber reinforced and flame retarded polyamide 6 with high performance, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 10228.
<https://doi.org/10.1039/c3ta11312d>.
- [182] W. Chen, P. Liu, Y. Liu, Q. Wang, Interfacial carbonation for efficient flame retardance of glass fiber-reinforced polyamide 6, *Polym. Chem.* 6 (2015) 4409–4414.
<https://doi.org/10.1039/C5PY00280J>.
- [183] X.-H. Shi, Y.-J. Xu, J.-W. Long, Q. Zhao, X.-M. Ding, L. Chen, Y.-Z. Wang, Layer-by-layer assembled flame-retardant architecture toward high-performance carbon fiber



composite, *Chem. Eng. J.* 353 (2018) 550–558.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.146>.

- [184] X.-H. Shi, L. Chen, Q. Zhao, J.-W. Long, Y.-M. Li, Y.-Z. Wang, Epoxy resin composites reinforced and fire-retarded by superficially-treated carbon fibers via a tunable and facile process, *Compos. Sci. Technol.* 187 (2020) 107945. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107945>.
- [185] L. Zhang, Y. Ou, D.-Y. Wang, Surface functionalization of carbon fabric towards high-performance epoxy composites via enhanced fiber–matrix interfacial strength and intergrowth charring behavior, *Express Polym. Lett.* 15 (2021) 503–514. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2021.43>.
- [186] X. Zou, T. Qin, L. Huang, X. Zhang, Z. Yang, Y. Wang, Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcoholic solvents, *Energy and Fuels.* 23 (2009) 5213–5218. <https://doi.org/10.1021/ef900590b>.
- [187] E. Jasiukaitytė-Grojzdek, M. Kunaver, C. Crestini, Lignin Structural Changes During Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol, *J. Wood Chem. Technol.* 32 (2012) 342–360. <https://doi.org/10.1080/02773813.2012.698690>.
- [188] S.-H. Lee, M. Yoshioka, N. Shiraishi, Liquefaction of corn bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 319–325. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001010\)78:2<319::AID-APP120>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2<319::AID-APP120>3.0.CO;2-Z).
- [189] Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch, *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996) 1939–1949. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960613\)60:11<1939::AID-APP18>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960613)60:11<1939::AID-APP18>3.0.CO;2-W).
- [190] A.M. Ruppert, J.D. Meeldijk, B.W.M. Kuipers, B.H. Ernø, B.M. Weckhuysen, Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials : New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation, *Chem. A Eur. J.* 14 (2016) 2016–2024. <https://doi.org/10.1002/chem.200701757>.
- [191] X. Lu, Y. Wang, Y. Zhang, X. Cheng, Y. Yu, Y. Jin, Preparation of bio-polyols by liquefaction of hardwood residue and their application in the modification of polyurethane foams, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* 31 (2016) 918–924. <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1468-7>.
- [192] M. Balat, M.F. Demirbas, Bio-oil from Pyrolysis of Black Alder Wood, *Energy Sources, Part A.* 7036 (2009). <https://doi.org/10.1080/15567030802459685>.
- [193] K. Wang, K.H. Kim, R.C. Brown, Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass, *Green Chem.* 16 (2014) 727–735. <https://doi.org/10.1039/C3GC41288A>.
- [194] P. Kosmela, K. Gosz, P. Kazimierski, A. Hejna, J.T. Haponiuk, Ł. Piszczyk, Chemical structures, rheological and physical properties of biopolyols prepared via solvothermal liquefaction of *Enteromorpha* and *Zostera marina* biomass, *Cellulose.* 26 (2019) 5893–5912. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02540-8>.
- [195] H.R. Zhang, H. Pang, L. Zhang, X. Chen, B. Liao, Biodegradability of Polyurethane Foam from Liquefied Wood Based Polyols, *J. Polym. Environ.* 21 (2013) 329–334. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0542-2>.
- [196] Y. Wang, J. Wu, Y. Wan, H. Lei, F. Yu, P. Chen, X. Lin, Y. Liu, R. Ruan, Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol, 2 (2009) 32–40. <https://doi.org/10.3965/j.issn.1934-6344.2009.02.032-040>.
- [197] D.C. Elliott, Analysis and Comparison of Products from Wood Liquefaction, in: *Fundam. Thermochem. Biomass Convers.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1985: pp. 1003–1018. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4932-4_55.



- [198] S. Deng, T. Yen-peng, Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II), *Water Res.* 39 (2005) 2167–2177. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.03.033>.
- [199] W.E. Collier, T.P. Schultz, V.F. Kalasinsky, Infrared Study of Lignin: Reexamination of Aryl-Alkyl Ether C—O Stretching Peak Assignments, *Holzforschung.* 46 (1992) 523–528. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1992.46.6.523>.
- [200] V.L. Budarin, J.H. Clark, B.A. Lanigan, P. Shuttleworth, D.J. Macquarrie, Microwave assisted decomposition of cellulose: A new thermochemical route for biomass exploitation, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 3776–3779. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.110>.
- [201] O. Chaikumpollert, P. Methacanon, K. Suchiva, Structural elucidation of hemicelluloses from Vetiver grass, *Carbohydr. Polym.* 57 (2004) 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.011>.
- [202] F. Xu, J.X. Sun, C.F. Liu, R.C. Sun, Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse, *Carbohydr. Res.* 341 (2006) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.10.019>.
- [203] A. Carballo-Meilan, A. M. Goodman, M. G. Baron, J. Gonzalez-Rodriguez, A specific case in the classification of woods by FTIR and chemometric : discrimination of Fagales from Malpighiales, *Cellulose.* 21 (2014) 261–273. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0093-2>.
- [204] Y. Jin, X. Ruan, X. Cheng, Q. Lü, Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3581–3583. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.050>.
- [205] A. Sequeiros, L. Serrano, R. Briones, J. Labidi, Lignin Liquefaction Under Microwave Heating, *Appl. Polym.* (2013) 3292–3298. <https://doi.org/10.1002/app.39577>.
- [206] Y. Zhang, A. Ikeda, N. Hori, A. Takemura, O. Hirokuni, Y. Tatsuhiko, Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.019>.
- [207] Z. Cai, J. Gao, X. Li, B. Xiang, Synthesis and characterization of symmetrical benzodifuranone compounds with femtosecond time-resolved degenerate four-wave mixing technique, *Opt. Commun.* 272 (2007) 503–508. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2006.11.056>.
- [208] J.A. Heredia-Guerrero, J.J. Benítez, E. Domínguez, I.S. Bayer, R. Cingolani, A. Athanassiou, A. Heredia, B.G. Pickard, Infrared and Raman spectroscopic features of plant cuticles : a review, *Front. Plant Sci.* 5 (2014) 1–15. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00305>.
- [209] E.M. Hassan, N. Shukry, Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues, 7 (2007) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.004>.
- [210] U.A. Amran, S. Zakaria, C.H. Chia, R. Roslan, S.N.S. Jaafar, K.M. Salleh, Polyols and rigid polyurethane foams derived from liquefied lignocellulosic and cellulosic biomass, *Cellulose.* 0123456789 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02271-w>.
- [211] S. Hu, C. Wan, Y. Li, Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw, *Bioresour. Technol.* 103 (2012) 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.125>.
- [212] A. Björn, P.S. de La Monja, A. Karlsson, J. Ejlertsson, B.H. Svensson, Rheological Characterization, in: *Rheol. Charact., InTech*, 2012: pp. 64–76. <https://doi.org/10.5772/57353>.
- [213] C. Resin, RenCast ® FC 52/53 Isocyanate / FC 52 Polyol, 2014.
- [214] D.J. David, H.. Staley, Analytical chemistry of the polyurethanes. Part III, 3rd Editio,



- Wiley & Sons, Incorporated, John, United States, 1969.
- [215] S. Oprea, Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers with Castor Oil as Crosslinker, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87 (2010) 313–320. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1501-5>.
- [216] M. Bakar, R. Duk, M. Przybyłek, M. Kostrzewa, Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Modified with Polyurethane, *J. Reinf. Plast. Compos.* 28 (2009) 2107–2118. <https://doi.org/10.1177/0731684408091703>.
- [217] P.M. Stefani, S.M. Moschiar, M.I. Aranguren, Epoxy-urethane copolymers: Relation between morphology and properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 2544–2552. <https://doi.org/10.1002/app.2105>.
- [218] H. Harani, S. Fellahi, M. Bakar, Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 2603–2618. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981226\)70:13<2603::AID-APP6>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981226)70:13<2603::AID-APP6>3.0.CO;2-4).
- [219] X. Pan, D.C. Webster, New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coatings, *ChemSusChem.* 5 (2012) 419–429. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100415>.
- [220] A.M. Nacas, N.M. Ito, R.R. De Sousa, M.A. Spinacé, D.J. Dos Santos, Effects of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin–based polyurethane adhesive, *J. Adhes.* 93 (2017) 18–29. <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1177793>.
- [221] H. Wang, H. Chen, A novel method of utilizing the biomass resource : Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF), 38 (2007) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2006.10.004>.
- [222] I. Javni, Z.S. Petrovi?, A. Guo, R. Fuller, Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1723–1734. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000822\)77:8<1723::AID-APP9>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000822)77:8<1723::AID-APP9>3.0.CO;2-K).
- [223] B. Ni, L. Yang, C. Wang, L. Wang, D.E. Finlow, Synthesis and thermal properties of soybean oil-based waterborne polyurethane coatings, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 239–246. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0418-4>.
- [224] Y. Wei, F. Cheng, H. Li, J. Yu, Properties and microstructure of polyurethane resins from liquefied wood, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (2005) 1175–1180. <https://doi.org/10.1002/app.21130>.
- [225] K. Pramono, E.S.B. Utomo, V. Wulandari, A. Zahrotul, F. Clegg, The effect of polyethylene glycol Mw 400 and 600 on stability of Shellac Waxfree, in: 8th Int. Conf. Phys. Its Appl., 2016: pp. 0–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/776/1/012054>.
- [226] X. Luo, S. Hu, X. Zhang, Y. Li, Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams, *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.011>.
- [227] X. Kong, G. Liu, J.M. Curtis, Characterization of canola oil based polyurethane wood adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31 (2011) 559–564. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.05.004>.
- [228] Y. Lu, R.C. Larock, Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties, *Biomacromolecules.* 9 (2008) 3332–3340. <https://doi.org/10.1021/bm801030g>.
- [229] M.S. Gaikwad, V. V Gite, P.P. Mahulikar, D.G. Hundiwale, O.S. Yemul, Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil, *Prog. Org. Coatings.* 86 (2015) 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.014>.
- [230] K.P. Menard, N.R. Menard, Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers



and Rubbers, in: *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, Wiley, 2015: pp. 1–33.
<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst102.pub2>.

- [231] W.-J. Lee, C.-Y. Chao, Effect of containing polyhydric alcohol liquefied wood on the properties of thermoplastic polyurethane resins, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 76 (2018) 1745–1752. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1338-4>.
- [232] N.I.N. Haris, R.A. Ilyas, M.Z. Hassan, S.M. Sapuan, A. Afdzaluddin, K.R. Jamaludin, S.A. Zaki, F. Ramlie, Dynamic Mechanical Properties and Thermal Properties of Longitudinal Basalt/Woven Glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Hybrid Composites, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 3343.
<https://doi.org/10.3390/polym13193343>.

WYKAZ RYSUNKÓW

Rysunek 1. Graficzna ilustracja struktury celulozy, hemicelulozy i ligniny typowej biomasy lignocelulozowej oraz krótkie podsumowanie jej zastosowania[4].	13
Rysunek 2. Przekrój poprzeczny makrofibrili drewna z trzema głównymi składnikami ścian komórkowych [10].	14
Rysunek 3. Struktura ligniny pokazującą typowe podjednostki [12].	16
Rysunek 4. Obraz struktury komórkowej drewna twardego i miękkiego [16].	17
Rysunek 5. Schemat procesu upłynniania biomasy [5].	20
Rysunek 6. Kinetyka utwardzania żywicy poliuretanowej [96].	34
Rysunek 7. Klasyfikacja kompozytów.	37
Rysunek 8. Roving włókna węglowego i włókna szklanego.	38
Rysunek 9. Ułożenie włókien w tkaninie [100].	39
Rysunek 10. Wyniki symulacji jednoosiowego testu rozciągania [100].	40
Rysunek 11. Klasyfikacja włókien [102].	41
Rysunek 12. Proces spalania kompozytu [161].	48
Rysunek 13. Rozkład (a, c) objętościowy i (b, d) międzyfazowy środków zmniejszających palność (a1, b1, c1 i d1) oraz sposoby ognioodporności (a2, b2, c2 i d2) dla kompozytów termoplastycznych wzmacnianych włóknami (a i b) [181]termoutwardzalnych (c i d) [179].	54
Rysunek 14. Proponowany przebieg głównej reakcji zachodzącej w wyniku upłynniania biomasy [186].	60
Rysunek 15. Potencjalna reakcja przyłączenia się czynnika upłynniającego do makrocząsteczki ligniny, ze szczególnym uwzględnieniem ligniny i PEG jako rozpuszczalnika [187].	61
Rysunek 16. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową i stopień konwersji dla procesu upłynniania drewna olchowego w temperaturze 120, 150 i 170°C.	66
Rysunek 17. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową i stopień konwersji dla procesu upłynniania drewna dębowego w temperaturze 120, 150 i 170°C.	67
Rysunek 18. Zależność liczby hydroksylowej od temperatury w trakcie procesu upłynniania drewna olchowego i dębowego z użyciem różnych rozpuszczalników.	68
Rysunek 19. Zależność konwersji biomasy od temperatury w trakcie procesu upłynniania.	69
Rysunek 20. Zawartość wody w biopoliolach w trakcie procesu upłynniania w temperaturze 150°C.	72
Rysunek 21. Widma FTIR biopolioli.	75



Rysunek 22. Widma ^1H NMR dla biopolioli.....	76
Rysunek 23. Widma ^{13}C NMR dla biopolioli.....	77
Rysunek 24. Krzywe płynięcia biopolioli.	78
Rysunek 25. Krzywe lepkości biopolioli.....	79
Rysunek 26. Widma FTIR żywicy poliuretanowej.	88
Rysunek 27. Widma FTIR żywicy poliuretanowej o różnym stosunku NCO:OH.....	89
Rysunek 28. Krzywe TG i DTG żywic poliuretanowych.....	91
Rysunek 29. Krzywe modułu zachowawczego (E') i $\tan\delta$ żywic poliuretanowych.....	93
Rysunek 30. Wykorzystana mata bazaltowa N i B.....	95
Rysunek 31. Udarność biokompozytów w zależności od biopoliolu.	98
Rysunek 32. Krzywe modułu zachowawczego (E') i $\tan\delta$ biokompozytów.	101
Rysunek 33. Szybkość wydzielania ciepła badanych biokompozytów.	102
Rysunek 34. Zdjęcia SEM włókna bazaltowego w biokompozycie.....	106

WYKAZ TABEL

Tabela 1. Przykładowe gatunki drewna z podziałem na strukturę chemiczną i budowę wewnętrzną.....	18
Tabela 2. Skład chemiczny różnych materiałów lignocelulozowych stosowanych w upłynnianiu.	23
Tabela 3. Warunki upłynniania biomasy drzewnej i odpowiadające im właściwości biopoliolu.....	27
Tabela 4. Porównanie właściwości włókien szklanych i włókien bazaltowych [113].	43
Tabela 5. Metodyka prowadzonych badań.	57
Tabela 6. Skład biomasy drzewnej [32].	58
Tabela 7. Wyjaśnienie skrótów stosowanych do opisu próbek.	59
Tabela 8. Wartości liczby hydroksylowej i konwersji biomasy dla otrzymanych biopolioli.....	71
Tabela 9 Wartości liczb falowych odpowiednich grup funkcyjnych dla widm FTIR. ...	74
Tabela 10. Zestawienie dopasowania modeli opisujących charakter biopolioli.....	81
Tabela 11. Właściwości polioli stosowanych do otrzymania żywic poliuretanowych.	83
Tabela 12. Wyniki gęstości, twardości i udarności żywic poliuretanowych.	87
Tabela 13. Charakterystyka degradacji termicznej żywic poliuretanowych.	91
Tabela 14. Zestawienie temperatur zeszklenia i modułu zachowawczego żywic poliuretanowych.	94
Tabela 15. Właściwości unipalnicza.....	95
Tabela 16. Wyniki twardości biokompozytów.....	97



Tabela 17. Wartości wytrzymałości na zginanie biokompozytów.	99
Tabela 18. Zestawienie temperatur zeszklenia i modułu zachowawczego biokompozytów.	100
Tabela 19. Parametry opisujące palność przygotowanych biokompozytów.	103

Dorobek naukowy:

Publikacje w czasopismach:

1. **Gosz K.**, Tercjak A., Olszewski A., Haponiuk J., Piszczyk Ł., Bio-Based Polyurethane Networks Derived from Liquefied Sawdust, *Materials*, 2021, s.3138, 14(11), DOI: 10.3390/ma14113138
2. Olejnik A., **Gosz K.**, Piszczyk Ł., Kinetics of cross-linking processes of fast-curing polyurethane system, *Thermochimica Acta*, 2020, s.178435; DOI: 10.1016/j.tca.2019.178435
3. **Gosz K.**, Kowalkowska-Zedler D., Haponiuk J., Piszczyk Ł., Liquefaction of alder wood as the source of renewable and sustainable polyols for preparation of polyurethane resins, *Wood Science and Technology*, 2020, 54(1), s.103, DOI:10.1007/s00226-019-01152-6
4. **Gosz K.**, Haponiuk J., Mielewczyk-Gryń A., Piszczyk Ł., Physico-Mechanical Properties and Flammability of PUR/PIR Foams Containing Expandable Graphite Core-Shell Composite Particles, *Polymer Composites*, 2019; s. 25267, DOI: 10.1002/pc.252672
5. Kosmela P., **Gosz K.**, Kazimierski P., Hejna A., Haponiuk J., Piszczyk Ł., Chemical structures, rheological and physical properties of biopolyols prepared via solvothermal liquefaction of *Enteromorpha* and *Zostera marina* biomass, *Cellulose*, 2019, 26(10), s.5893; DOI: 10.1007/s10570-019-02540-8
6. **Gosz K.**, Haponiuk J., Piszczyk Ł., The Influence of Substitution of a Phosphorus-Containing Polyol with the Bio-polyol on the Properties of Bio-based PUR/PIR Foams, *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26 (9) s. 3877; DOI: 10.1007/s10924-018-1265-9
7. **Gosz K.**, Kosmela P., Hejna A., Gajowiec G., Piszczyk Ł., Biopolyols obtained via microwave-assisted liquefaction of lignin: structure, rheological, physical and



thermal properties, *Wood Science and Technology*, 2018, 52(3), s. 599; DOI: 10.1007/s00226-018-0991-4;

8. Hejna A., Kosmela P., Klein M., **Gosz K.**, Formela K., Haponiuk J., Piszczyk Ł., Rheological properties, oxidative and thermal stability, and potential application of biopolyols prepared via two-step process from crude glycerol, *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 152 (29), DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.022
9. Gosz K., Kosmela P., Formela K., Hejna A., Piszczyk Ł.: Morfologia, właściwości mechaniczne oraz palność spienionych materiałów poliuretanowo-policerynowych modyfikowanych grafitem ekspandowanym, *Materiały Kompozytowe*, 2016, s.50

Publikacje w pracach zbiorowych:

1. Kosmela P., Gągol M., **Gosz K.**, Formela K., Piszczyk Ł., Ekologiczne pianki poliuretanowe otrzymane z surowców odnawialnych, w: *Modyfikacja polimerów stan obecny i perspektywy w roku 2015*, praca zbiorowa pod redakcją Ryszarda Stelleria i Danuty Żuchowskiej, wyd. TEMPO s.c., Wrocław 2015

Wystąpienia konferencyjne:

1. Kosmela P., Kazimierski P., **Gosz K.**, Hejna A., Piszczyk Ł., Otrzymywanie spienionych materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem biomasy celulozowej, *Ochrona Środowiska i Energetyka*, Gliwice, 11.12.2015

Postery na konferencjach naukowych:

1. **Gosz K.**, Kosmela P., Olszewski A., Polczyńska D., Haponiuk J., Piszczyk Ł. Flame-retardant rigid polyurethane foam from bio-polyols, 5th International Conference on Polymer Processing and Characterization, Gdańsk, Poland, 27-29.09.2017
2. Kosmela P., **Gosz K.**, Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Rigid polyurethane foam from bio-polyols obtained in the process liquefaction of macroalgae *Enteromorpha*



biomass, 5th International Conference on Polymer Processing and Characterization, Gdańsk, Poland, 27-29.09.2017

3. Kosmela P., Piszczyk Ł., **Gosz K.**, Haponiuk J., Obtaining of foamed polyurethane materials with application of cellulosic biomass, VIII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-8), Lviv, Ukraine, 16-21.05.2016
4. Piszczyk Ł., Kosmela P., **Gosz K.**, Hejna A., Haponiuk J., The application of lignocellulosic biomass for the preparation of reactive raw materials for polyols, VIII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-8), Lviv, Ukraine, 16-21.05.2016
5. Kosmela P., Gągól M., Formela K., **Gosz K.**, Piszczyk Ł., Ekologiczne pianki poliuretanowe otrzymane z surowców odnawialnych, XXII Konferencja Naukowa Modyfikacji Polimerów, Kudowa Zdrój, 21-23.09.2015

Zgłoszenia patentowe:

1. Piszczyk Ł., Danowska M., Kosmela P., Hejna A., **Gosz K.**, Strankowski M., Haponiuk J.T., P.413790, Sposób wytwarzania pianki poliuretanowej na bazie biomasy ligninocelulozowej.
2. Piszczyk Ł., Danowska M., Kosmela P., Hejna A., **Gosz K.**, Haponiuk J.T., P.413788, Sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej.
3. Piszczyk Ł., Danowska M., Kosmela P., Hejna A., **Gosz K.**, Haponiuk J.T EP.15460078.7, Sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej.
4. Piszczyk Ł., Kosmela P., **Gosz K.**, Hejna A., Haponiuk J.T., P. 420607, Sposób otrzymywania przyjaznych środowisku pianek poliuretanowych z biomasy alg.

